

Chemische Charakterisierung von Bor- und Siliziumcarbonitridschichten

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

eingereicht von
Dipl.-Ing. Olaf Baake
aus Rüsselsheim

Darmstadt 2009

D17

Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Ensinger
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ralf Riedel
Tag der Einreichung:	21.10.2009
Tag der mündlichen Prüfung:	25.11.2009

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Ensinger im Fachgebiet Chemische Analytik des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von April 2005 bis September 2009 durchgeführt.

Zusammenfassung

Keramiken auf der Basis von leichten Elementen wie Bor, Silizium, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sind seit langem in der Industrie verwendete Werkstoffe. Besonders die Carbide und Nitride weisen für viele Anwendungen günstige mechanische, elektronische, chemische und/oder thermische Eigenschaften auf. Im Jahr 1989 wurden von Liu/Cohen besonders außergewöhnliche Eigenschaften für ein β -Kohlenstoffnitrid (β -C₃N₄) vorausgesagt, was einen weltweiten Boom zur Herstellung und Charakterisierung solcher Materialien zur Folge hatte. Im Zuge dessen gerieten auch ternäre Systeme wie BC_xN_y und SiC_xN_y in den Fokus. Der Vorteil solcher Systeme wurde darin gesehen, dass diese die Eigenschaften der nitridischen und carbidischen Keramiken vereinen bzw. verbessern können. So wurden beispielsweise noch bessere mechanische und (gleichzeitig) elektronische Eigenschaften erwartet. Im Zuge der Forschung wurde versucht, die Carbonitride durch verschiedene Syntheseverfahren als dünne Schichten abzuscheiden. Aufgrund der Eigenschaften konnte hiervon z.B. ein besserer mechanischer und chemischer Schutz eines Substrats erwartet werden (Verschleiß und Korrosion). Aus chemischer Sicht lange Zeit ungeklärt blieb die Frage nach den chemischen Bindungsverhältnissen dieser Dünnschichtsysteme. Daher war das Ziel dieser Arbeit die Bestimmung der chemischen Bindungen in Dünnschichtsystemen aus BC_xN_y und SiC_xN_y. Zur Charakterisierung standen verschiedene BC_xN_y- und SiC_xN_y-Probenserien zur Verfügung, die mittels Chemischer Gasphasenabscheidung synthetisiert waren. Als Ausgangssubstanzen wurden für die BC_xN_y-Systeme Trimethylaminoboran, Triethylaminoboran und Trimethylborazin sowie für die SiC_xN_y-Systeme Hexamethyldisilazan und Hexamethylcyclotrisilazan verwendet. Zusätzlich wurden bei der Synthese verschiedene Reaktions-/Inertgase (NH₃, N₂, He, H₂) zugeführt bzw. die Synthesetemperatur variiert. Zur Bestimmung der chemischen Bindungen wurden Messungen mittels TXRF-NEXAFS und XPS durchgeführt. Die TXRF-NEXAFS-Messungen wurden am PGM-Strahlrohr für Undulatorstrahlung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) am Elektronenspeicherring BESSY II durchgeführt. Die XPS-Messungen fanden am DAISY-SOL in Darmstadt statt. Zusätzlich lagen quantitative Ergebnisse aus der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) vor. Die Untersuchungen zeigten für die BC_xN_y-Systeme B-C-, B-N-, C-N-Bindungen sowie sp²-hybridisierten Kohlenstoff auf. Weiterhin zeigte sich, dass sich die Produktzusammensetzung durch die Wahl der Ausgangssubstanz und des beigefügten Gases steuern ließ. Im Fall der SiC_xN_y-Proben konnten Si-C- und Si-N- Bindungen sowie sp²-hybridisierter Kohlenstoff nachgewiesen werden. C-N-Bindungen ließen sich nur in geringem Maße feststellen. Die Produktzusammensetzung konnte durch die Synthesetemperatur sowie durch das bei der Synthese beigefügte Gasgemisch beeinflusst werden.

Abstract

Ceramics on basis of the light elements like boron, silicon, carbon, nitrogen, and oxygen are well-known materials in the industry for a long time. Particularly, the carbides and nitrides show certain mechanical, electronic, chemical, and/or thermal properties which are favourable for application. In 1989 Liu/Cohen proposed especially unusual properties for β -carbon nitride (β -C₃N₄) which led to a worldwide boom on the production and characterization of such materials. Later, ternary systems like BC_xN_y and SiC_xN_y also came into the focus. The advantage of such systems was seen in the fact that these ternary systems unite or improve the qualities of the nitridic and the carbidic ceramics. Thus, for example, even better mechanical and (simultaneously) electronical properties were expected. In the course of advanced research it was tried to produce the carbonitrides by different synthesis procedures as thin layers. According to the properties a better mechanical and chemical protection of a substrate could be expected from this carbonitride layers (wear and corrosion), for example. From a chemical point of view the question for the chemical bonds of these thin layer systems was open for a long time. Hence, the aim of this work was the determination of the chemical bonds in thin layer systems of BC_xN_y and SiC_xN_y. For the characterization different BC_xN_y and SiC_xN_y systems were at disposal, which were synthesized by means of chemical vapour deposition techniques. Trimethylaminoborane, triethylaminoborane, and trimethylborazine were used as precursors for the production of the BC_xN_y systems whereas hexamethyldisilazane and hexamethylcyclotrisilazane were used for the synthesis of the SiC_xN_y systems. Additionally, different reaction gases or inert gases (NH₃, N₂, He, H₂), respectively, were enclosed during the synthesis, also the synthesis temperature was varied. For the determination of the chemical bonds, measurements by means of TXRF-NEXAFS and XPS were carried out. The TXRF-NEXAFS measurements could be performed at the PGM beamline for undulator radiation of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) at the electron storage ring BESSY II. The XPS measurements took place at the DAISY-SOL in Darmstadt. In addition, quantitative results from the electron probe micro analysis (EPMA) were given. The measurements showed for the BC_xN_y systems the existence of B-C, B-N, and C-N bonds as well as sp²-hybridized carbon. Furthermore it was figured out that the product composition could be varied by the choice of the precursor and the gas applied in the experiment. In case of the SiC_xN_y measurements, Si-C and Si-N bonds as well as sp²-hybridized carbon could be found. C-N bonds could only be found at a low value. The product composition could be influenced by the synthesis temperature as well as by the gas mixture added by the synthesis.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Problemstellung	5
3. Experimenteller Teil	6
3.1. Grundlagen.....	6
3.1.1. Herstellung dünner Schichten	6
3.1.2. Röntgenabsorptionsspektroskopie: TXRF-NEXAFS	7
3.1.3. Photoelektronenspektroskopie: XPS.....	11
3.2. Beschreibung der Proben	15
3.2.1. Herstellung von Borcarbonitridproben (BC_xN_y)	16
3.2.2. Herstellung von Siliziumcarbonitridproben (SiC_xN_y)	18
3.3. TXRF-NEXAFS-Messungen	20
3.4. XPS-Messungen.....	24
4. Ergebnisse der Messungen	26
4.1. Borcarbonitrid (BC_xN_y)	26
4.1.1. TXRF-NEXAFS-Messungen der BC_xN_y -Proben	26
4.1.2. XPS-Messungen der BC_xN_y -Proben	38
4.1.3. Elementaranalyse der BC_xN_y -Proben mittels XPS und ESMA.....	48
4.2. Siliziumcarbonitrid (SiC_xN_y).....	54
4.2.1. TXRF-NEXAFS-Messungen der SiC_xN_y -Proben	54
4.2.2. XPS-Messungen der SiC_xN_y -Proben.....	65
4.2.3. Elementaranalyse der SiC_xN_y -Proben mittels XPS und ESMA.....	75
5. Diskussion der Ergebnisse.....	81
5.1. Borcarbonitrid (BC_xN_y)	81
5.1.1. BC_xN_y -Serie aus Triethylaminoboran (B1).....	81
5.1.2. BC_xN_y -Serie aus Trimethylaminoboran (B2).....	84
5.1.3. BC_xN_y -Serie aus Trimethylborazin (B3).....	87
5.2. Siliziumcarbonitrid (SiC_xN_y).....	90
5.2.1. SiC_xN_y -Serie aus Hexamethyldisilazan (Si1)	90
5.2.2. SiC_xN_y -Serie aus Hexamethyldisilazan (Si2)	92
5.2.3. SiC_xN_y -Serie aus Hexamethylcyclotrisilazan (Si3).....	95

6. Zusammenfassung der Ergebnisse	98
Literaturverzeichnis	103
Veröffentlichungen.....	112
Lebenslauf	113
Danksagung.....	114
Eidesstattliche Erklärung	116

1. Einleitung

Keramiken auf der Basis von leichten Elementen wie Bor, Silizium, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sind seit langem in der Industrie verwendete Werkstoffe. Besonders die Carbide und Nitride weisen bestimmte mechanische, elektrische, chemische und/oder thermische Eigenschaften auf.

Borcarbid (B_4C) ist als Hartstoff bekannt und gilt neben Diamant und c-BN als das dritthärteste Material [1][2]. Weiter zeichnet sich dieses Materials durch einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe thermische Stabilität und chemische Inertheit [1] aus. Es hat eine geringe Dichte [2] und weist bei höheren Temperaturen eine höhere Härte als Diamant auf [2]. Die Herstellung kann durch carbothermische Reduktion von B_2O_3 oder durch chemische Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition, CVD) erfolgen.

Bornitrid (BN) existiert in einer hexagonalen (h-BN) als auch einer kubischen Struktur (c-BN) [3]. Die hexagonale Struktur weist sp^2 -Bindungen auf, ähnlich dem Graphit, die kubische Struktur sp^3 -Bindungen ähnlich dem Diamant [3]. h-BN eignet sich aufgrund der Inertheit als Beschichtung von Oberflächen von Vakuumbauteilen [3]. Des Weiteren kann es aufgrund der graphitähnlichen Struktur als Hochtemperatur-schmiermittel eingesetzt werden. c-BN verfügt über die zweithöchste Härte nach Diamant, ist chemisch inert und weist eine hohe Schmelztemperatur und eine hohe thermische Leitfähigkeit auf [4]. Speziell bei hohen Temperaturen ist es stabiler als Diamant [5]. Elektronische Eigenschaften wie eine große Bandlücke und eine kleine dielektrische Konstante lassen Anwendungen in der Mikroelektronik zu [4]. Technisch lässt sich Bornitrid durch Carbonitridierung, durch CVD oder durch Pyrolyse molekularer Ausgangssubstanzen herstellen.

Siliziumcarbid (SiC) weist eine Reihe von hervorragenden mechanischen, elektrischen, chemischen und thermischen Eigenschaften [6] auf, wie z.B. hohe Härte, hoher Elastizitätsmodul, geringe Dichte, hohe Zersetzungstemperatur, geringe thermische Ausdehnung, gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, elektrische Halbleitung [4][7], geringe thermische Ausdehnung und eine hohe Thermoleitfähigkeit. Anwendungsmöglichkeiten bestehen z.B. als Schleif- und Schneidmaterial, Passivierungsschichten [8], Werkzeugbeschichtungen [9], Bremsscheiben, usw. Großtechnisch wird SiC über den Acheson-Prozess erhalten [10].

Siliziumnitrid (Si_3N_4) lässt sich kostengünstig und in großen Mengen herstellen [11] und weist exzellente mechanische Eigenschaften wie hohe Festigkeit und leichtes Gewicht [12], gute thermische Leitfähigkeit [13], guten Widerstand gegen Thermoschock [12] und einen hohen elektrischen Widerstand [13] auf. Die industrielle Herstellung erfolgt

durch Nitridierung, Carbonitridierung unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid oder durch CVD-Verfahren.

Seit der Voraussage von außergewöhnlich günstigen physikalischen Eigenschaften für binäre (z.B. CN_x) und ternäre (z.B. BC_xN_y und SiC_xN_y) Verbindungen der leichten Elemente [14] ist ein weltweiter „Boom“ zur Herstellung und Charakterisierung solcher Verbindungen entstanden.

Im Rahmen der binären Verbindungen ist das Kohlenstoffnitrid (C_3N_4) zu nennen. Aufgrund der Überlegung, dass sich aus Elementen aus der 4. Hauptgruppe die Nitride Si_3N_4 , Ge_3N_4 und Sn_3N_4 herstellen lassen, wurde davon ausgegangen, dass auch die stöchiometrische Verbindung C_3N_4 existent sein muss. In der Zwischenzeit konnte von der Synthese einer kubischen Phase (c- C_3N_4) [15] und einer graphitischen Phase (g- C_3N_4) [16] berichtet werden.

Ein Blick auf die ternären Diagramme (Abb. 1) der Elemente B/C/N bzw. Si/C/N zeigt, dass im gesamten Konzentrationsbereich der jeweiligen drei Elemente noch zahlreiche weitere stabile Verbindungen dieser Elementzusammensetzungen geben muss. Man spricht hierbei von so genannten Carbonitriden.

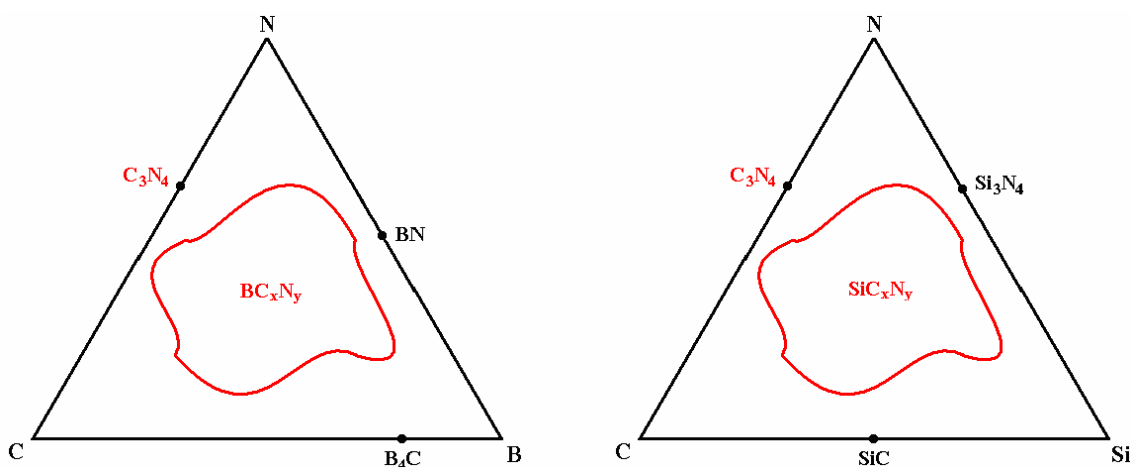


Abb. 1: Ternäre Phasendiagramme von B/C/N bzw. Si/C/N

Der Vorteil der Carbonitride wird darin gesehen, dass diese die Eigenschaften der nitridischen und der carbidischen Keramiken miteinander vereinen und somit breitere Anwendungsbereiche zulassen. Die ternären Carbonitride sind aufgrund der kovalenten Bindungen von hoher mechanischer Stabilität, selbst bei hohen Temperaturen [17]. Wegen der chemischen Resistenz sind sie inert gegenüber den meisten aggressiven Medien. Als Schichten eignen sie sich ausgezeichnet zum mechanischen und chemischen Schutz (Verschleiß und Korrosion) eines Substrats.

Schichten werden generell zur Verbesserung von thermischen, elektrischen, mechanischen und/oder chemischen Eigenschaften im makroskopischen sowie mikroskopischen Maßstab als Funktions- und Konstruktionswerkstoffe eingesetzt. Beispielsweise werden Bauteile wie Turbinen, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind, durch eine Schicht aus ZrO_2 geschützt, das sich durch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit auszeichnet. So genannte „Head-up-Displays“ (HUD), wie sie seit einiger Zeit in der Automobilindustrie eingesetzt werden [18], bestehen aus Multischichtlagen mit keramischen, polymeren und metallischen Komponenten.

War Ende des letzten Jahrhunderts noch Forschung und Entwicklung auf die Mikrotechnologie konzentriert, gelangt nun die Nanotechnologie stärker in den Vordergrund des wissenschaftlichen und industriellen Interesses [19]. In der Größenordnung von einigen millionstel Millimetern werden chemische und physikalische Eigenschaften erzielt, die bei makroskopischen Objekten derselben Zusammensetzung nicht zu beobachten sind. Beispielsweise nutzt die Halbleiterindustrie epitaktisch aufgebraute Schichten zur Herstellung integrierter Schaltkreise, Transistoren, Dioden usw. [20]. Ebenso spielen magnetische Datenspeicher und ultradünne Diffusionsbarrieren im nm-Bereich eine wichtige Rolle [21]. Daher werden in zahlreichen Forschungs- und Industriezweigen Nanomaterialien hergestellt bzw. entwickelt.

Die BC_xN_y -Produkte erwecken großes Interesse als Hartstoffschichten und als Dielektrika mit verschiedenen Bandlücken [22][23][24]. Bei der Synthese von BC_xN_y -Nanoschichten werden verschiedene physikalische und chemische Methoden wie Kathodensputtern, elektrische Entladung und CVD eingesetzt [25][26][27][28][29][30]. Für das SiC_xN_y werden im Vergleich zu den binären Carbiden und Nitriden Schichten mit hoher Härte, Stabilität gegen Oxidation und Beständigkeit gegen Korrosion vorausgesagt [31]. Zusätzlich werden dem SiC_xN_y hohe thermische Stabilität [32] sowie besondere optische wie elektronische Eigenschaften vorhergesagt [33]. Die Herstellung kann z.B. durch Ionenimplantation [31] oder durch plasmaverstärkte CVD [34] geschehen.

Im fortgeschrittenen Stadium der Synthese wurden als Vorläufersubstanzen für CVD-Prozesse Verbindungen eingesetzt, in denen die chemischen Elemente der Bor- bzw. Siliziumcarbonitride bereits in einem Molekül vorgegeben sind: z.B. Silane [17], Polysilazane [17][35][36], Bor-modifizierte Polysilazane [37], Trimethylboran [38][39][40], Hexamethyldisilazan [41][42][43], Polyborocarbosilazan [44] oder Bis(trimethylsilyl)carbodiimid [41][42][45].

Die Charakterisierung der chemischen Bindung in den Produkten wurde u.a. mit folgenden Methoden durchgeführt: Röntgenbeugung (auch unter streifendem Einfall) [17][37][39][40][46], Neutronenbeugung [17], Kernresonanz [44], Ellipsometrie, Infrarot- und Raman-Spektroskopie, Elektronen-Mikroskopie [36][40], Transmissionselektronen-Mikroskopie [36], Photoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) und Nahkantenabsorptionsspektroskopie (Near Edge X-ray Absorption Spectroscopy, NEXAFS) [47].

In den meisten Fällen wurde jeweils eine der erwähnten Methoden zur Charakterisierung eingesetzt. Über eine Kombination von Methoden wurde eher selten berichtet. Dies hat zur Folge, dass wertvolle Informationen erhalten wurden, leider aber kein vollständiges Bild. Hinzu kommt, dass die hohe Variation an experimentellen Parametern eine systematische Einordnung der Produkte erschwert. Es ist derzeit eine offene Frage, ob in den Schichten physikalische Gemische chemischer Einzelkomponenten oder komplexe, definierte, homogene (lateral wie vertikal) chemische Verbindungen vorliegen.

2. Problemstellung

In der Einleitung wurde erläutert, dass es bei vielen Synthesemethoden, insbesondere bei dünnen Schichten, bislang nicht klar ist, welche chemischen Bindungen in den Produkten (Carbonitriden) vorliegen. Die Bindungsstruktur der Carbonitride sollte jedoch einen Einfluss auf die möglichen Anwendungen der Carbonitride haben.

Am Institut für Anorganische Chemie an Akademie der Wissenschaften in Nowosibirsk, Russland, wurden im Rahmen dieser Arbeit jeweils drei Probenreihen von Bor- und Siliziumcarbonitrid mit Schichtdicken im Nanometerbereich hergestellt. Die Herstellung geschah mittels verschiedener CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) sowie unter verschiedenen Prozessparametern, die im Kapitel 3.2. näher erläutert werden.

Hauptbestandteil dieser Arbeit ist somit die Fragestellung, welche Bindungen in den Bor- und Siliziumcarbonitriden vorliegen, genauer gesagt, ob wirkliche Bor- und Siliziumcarbonitride vorliegen oder ob die Proben Gemische aus binären keramischen Produkten darstellen. Daher sollen in der hier vorgestellten Arbeit die Bor- und Siliziumcarbonitridschichten auf deren chemische Bindung charakterisiert werden. Hierbei spielt die Tatsache, dass man es mit Nanoschichten zu tun hat, eine besondere Rolle, da Materialien im Nanometermaßstab andere Eigenschaften aufweisen können, als die entsprechende makroskopischen Bulkmaterialien.

Wie in der Einleitung dargestellt, wurden Untersuchungen der Bindungsstruktur solcher Materialien schon durchgeführt, jedoch beschränkten sich diese Untersuchungen entweder auf Bulkmaterialien oder es wurden an Nanoschichten jeweils nur einzelne Messungen durchgeführt. In dieser Arbeit soll die Kombination von Methoden systematisch an verschiedenen Probenreihen angewendet werden, um den Einfluss der einzelnen Prozessparameter auf die Bindungen beurteilen zu können. Zu diesem Zweck sollten die Proben mittels NEXAFS unter TXRF-Bedingungen (Total reflection X-ray fluorescence analysis) und XPS charakterisiert werden, da beide Methoden sensitiv für Änderungen in der chemischen Bindung sind, was im nächsten Abschnitt näher erläutert wird. Durch den Vergleich mit Referenzmaterialien (binäre Keramiken des Bors bzw. Siliziums sowie verschiedene Cyanoborate) und Literaturwerten soll hier eine qualitative Aussage zu den chemischen Bindungsverhältnissen in den Carbonitriden getroffen werden.

Zusätzlich sollten elementaranalytische Untersuchungen an der Oberfläche der Proben (mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS) und im Innern der Proben (mit der Elektronenstrahlmikroanalyse, ESMA) durchgeführt werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Grundlagen

3.1.1. Herstellung dünner Schichten

Die Herstellung dünner Schichten bzw. Nanoschichten kann auf vielfältige Weise geschehen. So werden z.B. die chemische Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition, CVD), Kathodenzerstäubung („Sputtern“) oder Molekularstrahl-epitaxie und weitere Verfahren angewendet. Nachfolgend werden einige für diese Arbeit wichtige Varianten der chemischen Abscheidung aus der Gasphase kurz beschrieben, für nähere Informationen sei jedoch auf die Fachliteratur verwiesen [48][49][50].

Bei der CVD finden chemische Reaktionen in der Gasphase bei Temperaturen von 200-2000 °C statt. Die dabei verwendeten Gaskomponenten werden durch die Reaktorkammer geleitet, in der durch eine chemische Reaktion ein Festkörper als dünne Schicht abgeschieden wird. Zusätzlich entstehen flüchtige Nebenprodukte.

Eine spezielle Variante der CVD-Abscheidung ist die unter niedrigen Drucken, woher sich auch der Name Low Pressure CVD (LPCVD) ableitet. Durch den reduzierten Druck sollen weitere Gasphasenreaktionen, wie z.B. die Bildung fester Partikel, vermieden sowie die Reaktionen an der Oberfläche des Substrates gefördert werden.

Bei der PECVD (Plasma Enhanced CVD) wird die Abscheidung durch ein zusätzliches Plasma unterstützt. Dem Synthesegas wird durch das Plasma Energie zugeführt, was dazu führt, dass die Gasmoleküle sich in Atome, Ionen und/oder Radikale aufspalten. Dadurch kann die Abscheidung bereits bei tieferen Temperaturen als der Zersetzungstemperatur stattfinden, wodurch auch thermisch empfindliche Stoffe einsetzbar sind. Auch können somit Substrate verwendet werden, die bei der einfachen CVD verdampfen, schmelzen, chemisch reagieren oder sich zersetzen würden. Außerdem bilden sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur geringere mechanische Spannungen aus. Man unterscheidet hierbei zwischen der Direktplasma-Methode und der Remote-Plasma-Methode. Bei der Direktplasma-Methode wird das Plasma direkt zwischen dem Substrat und der Gegenelektrode gezündet. Das Plasma bricht die Bindungen des Reaktionsgases auf und erzeugt so Radikale. Diese schlagen sich auf dem Substrat nieder und führen dort die Abscheidereaktion durch. Bei der Remote-Plasma-Methode besteht kein direkter Kontakt zwischen Plasma und Substrat. Der Vorteil der Remote-Plasma-Methode gegenüber der Direktplasma-Methode besteht

darin, dass keine Schädigung des Substrats durch das Plasma stattfindet. Nachteilig wirkt sich hingegen der mögliche Verlust der Radikale aus, was zu einer schlechteren Abscheiderate führt, sowie die Möglichkeit zusätzlicher unerwünschter Gasphasenreaktionen bildet.

3.1.2. Röntgenabsorptionsspektroskopie: TXRF-NEXAFS

Zur Bestimmung der chemischen Bindungen in den Carbonitriden ist es notwendig, Informationen über Elektronenbindungsenergien zu erhalten. Dieses lässt sich durch die Absorptionsspektroskopie erreichen.

Wird eine Probe mit Röntgenstrahlung hinreichender Energie bestrahlt, kann auf die Elektronen so viel Energie übertragen werden, dass diese den Atomverband verlassen. Durch diesen Prozess wird das anregende Photon absorbiert.

Festzustellen ist, dass das Elektron im Atomverband mit einer charakteristischen Energie an den Kern gebunden ist. Die Anregungsenergie, mit der das Elektron von seiner Position entfernt werden kann, muss einen bestimmten Wert überschreiten, die Schwellenenergie. Unterhalb dieser Schwellenenergie ist die Wahrscheinlichkeit für eine Anregung gering. Wird die Schwellenenergie erreicht, steigt die Wahrscheinlichkeit für die Anregung sprunghaft an. Aufgrund des sprunghaften Anstiegs der Anregungswahrscheinlichkeit, bei der das anregende Photon absorbiert wird, spricht man von einer Absorptionskante. Da es sich hierbei um einen resonanten Prozess handelt, ist der Wirkungsgrad knapp oberhalb der Schwellenenergie am größten. Steigt die Anregungsenergie weiter an, sinkt die Wahrscheinlichkeit für die Anregung des Elektrons bzw. die Absorption des Photons. Zur Untersuchung solcher Absorptionkanten werden Experimente durchgeführt, bei denen die Absorption in Abhängigkeit der Anregungsenergie gemessen wird, man spricht hierbei von der Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS).

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie lässt sich im Wesentlichen in zwei Bereiche einteilen, den NEXAFS- und den EXAFS-Bereich. Der EXAFS-Bereich (Extended X-ray Absorption Fine Structure) beginnt knapp oberhalb der Absorptionskante und kann bis etwa 1 keV über den Kantenbeginn reichen. Durch Messungen in diesen Bereich lassen sich Informationen wie z.B. die Anzahl der nächsten Nachbaratome und deren Abstände erhalten [51]. Der NEXAFS-Bereich (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure), manchmal auch XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure) genannt, betrifft ca. ± 50 eV um die Absorptionskante. In diesem Bereich lassen sich aufgrund der Lage und Ausprägung der Absorptionskante und mittels Vergleich mit

Referenzmaterialien und Literaturwerten Informationen über die Art der chemischen Bindungen erhalten [52]. Diese begründet sich dadurch, dass die gesamte Elektronenhülle aufgrund der Bindungen der Valenzelektronen relaxiert. Die Verschiebung der Elektronenhülle wirkt sich somit auch auf die kernnahen Elektronen aus. Während die Prozesse im EXAFS-Bereich weitestgehend bekannt sind, sind die genauen Prozesse an der Absorptionskante noch nicht genau verstanden.

Die Messungen laufen bei beiden Teilmethoden gleichartig ab, hier soll im Weiteren jedoch nur noch auf die NEXAFS-Messungen eingegangen werden, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Für NEXAFS-Messungen wird eine Strahlungsquelle variabler Energie im Ultrahochvakuum (UHV) benötigt, wodurch man in den meisten Fällen auf eine Synchrotroneinrichtung angewiesen ist. Im experimentellen Aufbau (Abb. 2) folgen

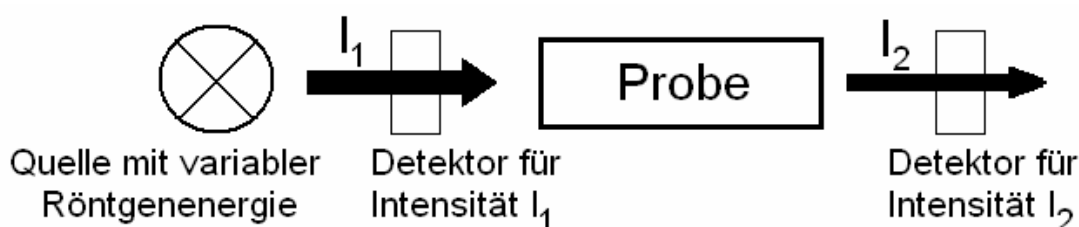


Abb. 2: NEXAFS in Transmissionsgeometrie

auf die Strahlungsquelle ein Detektor in Form eines Proportionalzählers zur Bestimmung der Intensität der anregenden Strahlung (in Abb. 2 als I_1 dargestellt), die zu durchstrahlende Probe und ein weiterer Detektor zur Messung der Intensität der transmittierten Strahlung (I_2 in Abb. 2) [53]. In den meisten Fällen befindet sich hinter dem zweiten Detektor noch eine Referenzprobe, deren Absorption von einem weiteren Detektor gemessen wird.

Solche Messungen sind jedoch auf durchstrahlbare Proben begrenzt. Sind solche Proben nicht vorhanden, muss auf andere Messvarianten zurückgegriffen werden: Zusätzlich zur Transmission ist die Messung von bei der Absorption frei werdenden Elektronen („electron yield“) sowie frei werdender Fluoreszenzstrahlung („fluorescence yield“) möglich. Während bei Transmissionsmessungen die einfallende Röntgenstrahlung durch Anregung der Elektronen der Proben abgeschwächt wird und sich somit bei Durchstimmung der Anregungsenergie ein Absorptionsspektrum ergibt, wird bei der Elektronenmessung das bei der Anregung frei werdende Elektron bzw. bei der Fluoreszenzmessung die bei der Relaxation frei werdende Fluoreszenzstrahlung als Funktion der Anregungsenergie detektiert.

Da die im vorliegenden Fall zu untersuchenden Proben als dünne Schichten auf einem dicken Substrat (ca. 1 mm Dicke) aufgebracht waren, war die Messung in

Transmission nicht möglich. Durch die Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Berlin konnte die Messung der Fluoreszenz genutzt werden. Bei der Messung des so genannten „fluorescence yield“ wird üblicherweise in 90°-Geometrie gemessen, wobei der Winkel zwischen Detektor und anregender Strahlung 90° beträgt. Ein Photon wird absorbiert und regt damit ein (kernnahes) Elektron an, woraufhin sich das Atom in einem angeregten Zustand befindet. Um wieder in den Grundzustand zu gelangen wird das Elektronenloch durch Elektronen von äußeren Niveaus wieder aufgefüllt. Dabei wird charakteristische Fluoreszenzstrahlung frei, welche als Messgröße genutzt wird. Man betrachtet während der Messung gezielt nur den Verlauf der Intensität eines einzelnen Übergangs (in den meisten Fällen die K_{α} -Strahlung) in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Somit wird die Absorption indirekt durch die bei der Absorption proportional frei werdenden Fluoreszenzstrahlung gemessen.

Bei den SiC_xN_y -Proben wurde als problematisch angesehen, dass sowohl in der Schicht als auch im Substrat das Element Silizium vorhanden war. Daher musste sichergestellt werden, dass bei den Messungen nur das Silizium aus dem Probenmaterial und nicht aus dem Substrat erfasst wurde. Dies wurde dadurch erreicht, dass die anregende Strahlung unter kleinen Winkeln (unterhalb des kritischen Winkels für Totalreflexion) eingestrahlt wurde, wodurch bei dieser Methode zusätzlich eine hohe Oberflächenempfindlichkeit (Informationstiefe ca. 5-10 nm) erreicht wurde. Um eine gleich bleibende Oberflächensensitivität bei allen Proben und Systemen (BC_xN_y und SiC_xN_y) zu erreichen, wurden alle Messungen unter Totalreflexionsbedingungen durchgeführt.

Wird mittels Röntgenstrahlung unterhalb des kritischen Winkels für die Totalreflexion angeregt, spricht man in der Röntgenspektrometrie von der TXRF-Geometrie. Der Name leitet sich von der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (Total reflection X-ray fluorescence analysis, TXRF) ab: Der anregende Röntgenstrahl wird dabei unterhalb des Totalreflexionswinkels eingestrahlt und reflektiert. Der Detektor befindet sich senkrecht über der Probe und detektiert nur die frei werdende Fluoreszenzstrahlung.

Die TXRF-NEXAFS-Untersuchungen mit Fluoreszenzdetektion [54][55] wurden im Photonenmetrologielabor der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) am BESSY II durchgeführt. Das BESSY II ist eine Synchrotronquelle der dritten Generation [56]. Elektronen werden auf eine Energie von bis zu 1,7 GeV beschleunigt und geben über Bauteile wie beispielsweise Undulatoren und Dipolquellen Synchrotronstrahlung ab [57]. Bei den hier dargestellten Messungen wurde ein Undulator U49 genutzt, der in das Plangittermonochromatorstrahlrohr (PGM, Abb. 3) der PTB mündet [56][58]. Der Undulator besteht aus einer Reihe von 49 mm langen Magneten mit wechselnder

Polarisation. Durchlaufen Elektronen diese Anordnung, werden sie durch die Magnetfelder abgelenkt, was einer Abbremsung entspricht. Dadurch wird entlang der ursprünglichen Bewegungsrichtung des Teilchens Energie frei, die als Synchrotronstrahlung – im vorliegenden Fall im Energiebereich der Röntgenstrahlung –

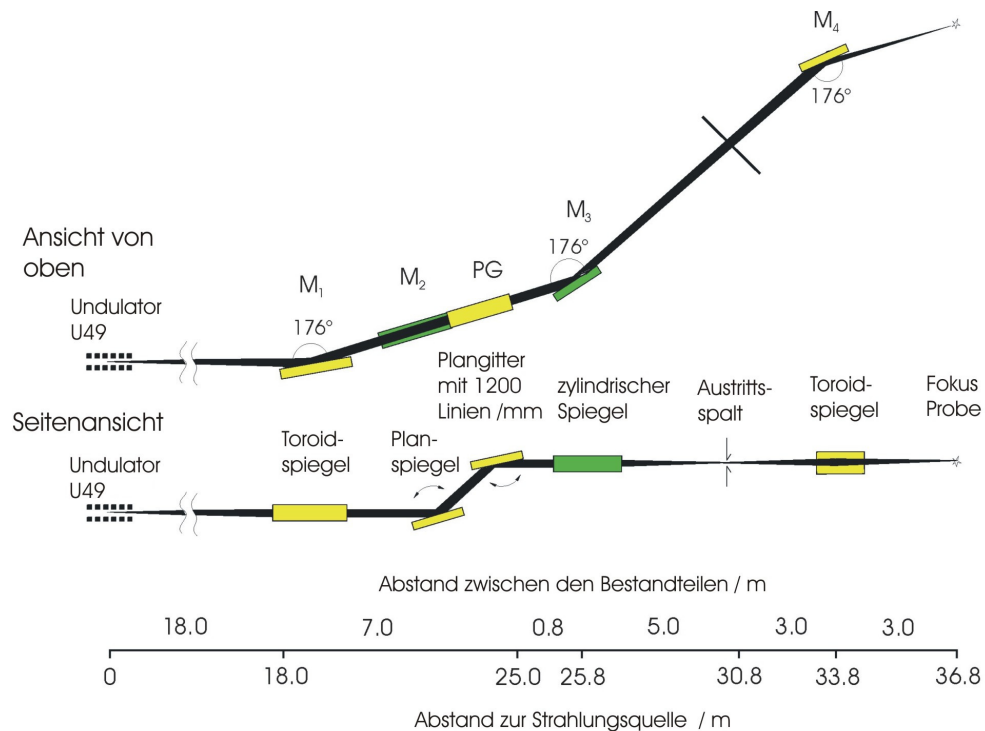


Abb. 3: Aufbau des PGM-Strahlrohrs [59]

abgegeben wird. Der Abstand der 49 mm langen Magnete zueinander kann variiert werden, womit eine Variation der Röntgenenergie möglich ist. Die Strahlung aus dem Undulator gelangt durch einen Toroidspiegel auf die Planspiegel-/Plangittereinheit (PGM). Diese stehen unter einem sehr flachen Winkel zur eingehenden Strahlung, um eine hohe Reflektivität zu erreichen. Die Neigungswinkel von Planspiegel und Plangitter bestimmen die Energie der Strahlung [59]. Ein zylindrischer Spiegel fokussiert die Strahlung auf den Austrittspalt des PGM. Durch Verstellen der Magnete im Undulator und gleichzeitiges Verändern der Plangitter- und Planspiegeleinheit konnte die Energie der anregenden Röntgenstrahlung für die Messungen variiert werden.

3.1.3. Photoelektronenspektroskopie: XPS

Die Photoelektronenspektroskopie (Photoelectron Spectroscopy, PES) basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt [60]. Bei der Photoelektronenspektroskopie werden Elektronen durch elektromagnetische Strahlung (Photonen) angeregt. Ist die Energie der anregenden Strahlung größer als die für das Element charakteristische Bindungsenergie, verlassen die Elektronen den Atomverband ins Vakuum.

Abhängig von der Energie der Anregung wird bei dieser Spektroskopiemethode zwischen Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) unterschieden. Bei der UPS verwendet man Gasentladungslampen, deren UV-Strahlung (z.B. He-I- oder He-II-Linien) Valenzelektronen anregt. Bei der XPS wird monochromatische Röntgenstrahlung verwendet, die kernnahe Elektronen, so genannte Rumpfelektronen, anregt. Bei beiden Teilmethoden ist die Messgröße die kinetische Energie der bei der Anregung frei werdenden Photoelektronen. Bei der XPS ist es jedoch üblich, die Spektren gleich in der Bindungsenergieskala darzustellen. Zusätzlich zu den Photoelektronen können auch Augerelektronen detektiert werden. Diese entstehen durch einen nicht-strahlenden Rekombinationsprozess: Wird ein Elektron durch ein Photon aus dem Atom entfernt, entsteht ein Loch in diesem Niveau, das Atom befindet sich in einem angeregten Zustand. Um den Zustand niedrigster Energie zu erreichen, wird dieses Loch von einem energetisch höher liegenden Elektron aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird dabei als Röntgenstrahlung abgegeben (Röntgenemission) oder auf ein anderes Elektron übertragen (Augerprozess), welches seinerseits den Atomverband verlässt und als Augerelektron detektiert wird.

Im Fall der in dieser Arbeit verwendeten XPS werden im Experiment im Ultrahochvakuum (UHV) eine monochromatische Röntgenquelle und ein Elektronenanalysator benötigt. Die monochromatische Röntgenstrahlung regt kernnahe Elektronen in der Probe an. Ist deren Bindungsenergie an den Kern kleiner als die Energie der anregenden Röntgenstrahlung, verlassen die Elektronen den Atomverband mit einer definierten kinetischen Energie E_{kin} (siehe Abb. 4). Die energieabhängige Separation der Elektronen erfolgt in einem Energieanalysator. Der Energieanalysator besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln (Concentric Hemispherical Analyzer, CHA), zwischen denen eine Spannung angelegt wird, die so genannte Passenergie. Nur Photoelektronen mit dieser Energie gelangen in den Detektor. Hintergrund dessen ist es, eine gleich bleibende Auflösung zu gewährleisten. In der Praxis werden die Elektronen auf die Passenergie heruntergebremst. Die Spannung, die notwendig ist,

um die Elektronen auf die entsprechende Passenergie herunterzubremsen, lässt Rückschlüsse auf die ursprüngliche kinetische Energie der Elektronen zu.

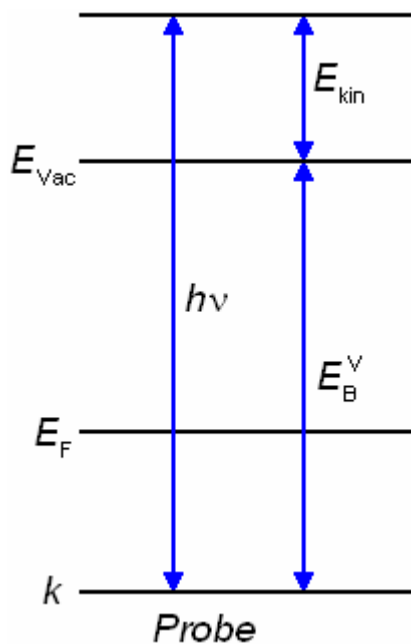


Abb. 4: Schema XPS I

Ist die kinetische Energie E_{kin} bekannt, kann man unter Berücksichtigung der anregenden Energie $h\nu$ auf die Bindungsenergie E_B^V der Elektronen schließen (Abb. 4):

$$E_B^V = h\nu - E_{kin} . \quad (\text{Gl. 1})$$

Jedoch stellen sich die Verhältnisse im Experiment komplizierter dar: Die Lage des Vakuumniveaus ist oft unbekannt, weswegen die Bindungsenergien bei der XPS auf die Lage des Fermi-niveaus bezogen werden. In die Berechnung muss nun zusätzlich die Austrittsarbeit Φ_{Pr} , die sich aus der Differenz von Fermi-niveau und Vakuumniveau ergibt, mit einbezogen werden (Abb. 5):

$$E_B^F = h\nu - \Phi_{Pr} - E_{kin} . \quad (\text{Gl. 2})$$

Die Austrittsarbeit der Probe Φ_{Pr} ist gegebenenfalls ebenso unbekannt, kann aber durch folgende Überlegung vernachlässigt werden: Zwischen Probe und Spektrometer besteht ein elektrischer Kontakt. Dies führt dazu, dass sich die Fermi-niveaus von Probe und Spektrometer angleichen. Durch die meist unterschiedlichen

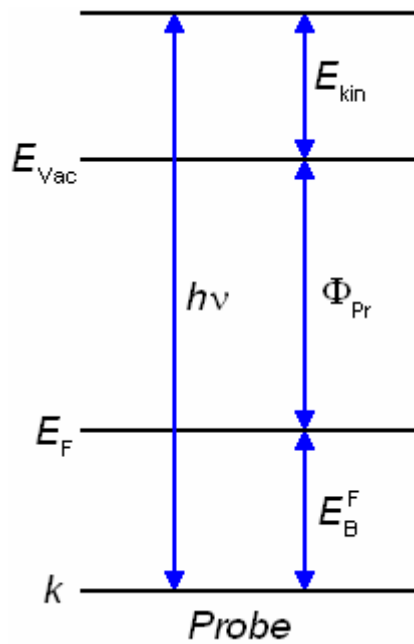


Abb. 5: Schema XPS II

Austrittsarbeiten von Probe Φ_{Pr} und Spektrometer Φ_{Sp} stellt sich somit ein Kontaktpotential ein, was dazu führt, dass ein Photoelektron beim Eintritt in das Spektrometer die Potentialdifferenz $\Phi_{Spek} - \Phi_{Pr}$ überwinden muss (Abb. 6):

$$E_B^F = h\nu - E_{kin} - \Phi_{Pr} - (\Phi_{Spek} - \Phi_{Pr}) = h\nu - E_{kin} - \Phi_{Spek} . \quad (\text{Gl. 3})$$

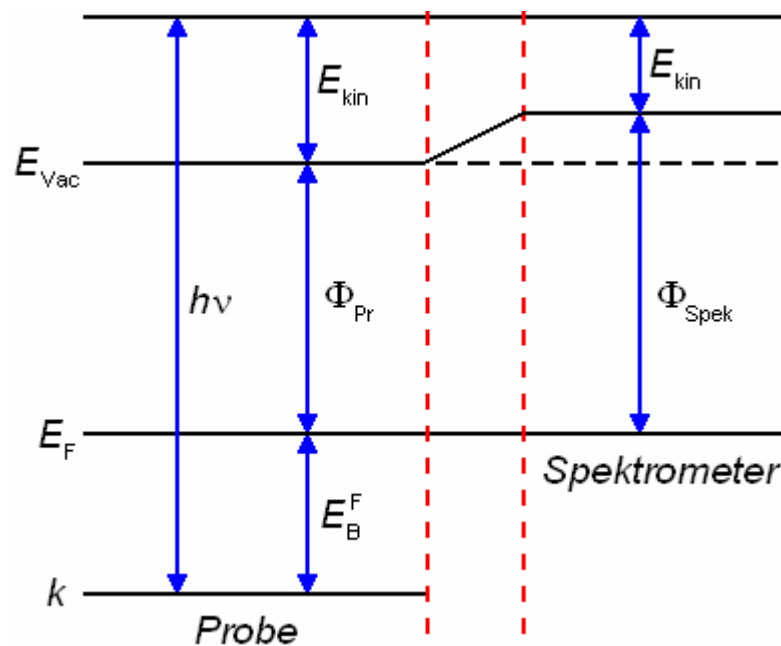


Abb. 6: Schema XPS III

Somit kann auf die Austrittsarbeit der Probe für die Bestimmung der Bindungsenergie verzichtet werden. Stattdessen wird die des Spektrometers benötigt, die weitestgehend

konstant ist und durch Messung einer metallischen Probe, deren Bindungsenergie gleich Null gesetzt wird, bestimmt werden kann.

Innerhalb der Probe finden Wechselwirkungen zwischen den Photoelektronen mit dem sie umgebenden Material statt. Es handelt sich hierbei um inelastische Streuprozesse wie die Anregung von Phononen und Plasmonen. Weiterhin werden durch Streuprozesse Sekundärelektronen erzeugt. Durch diese Streuprozesse kommt es hierbei zu einem Untergrund. Letztendlich können nur solche Photoelektronen zur Auswertung herangezogen werden, die keinen Energieverlust erleiden, so genannte Primärphotoelektronen. Durch die erwähnten Streuprozesse ist die Informationstiefe der XPS begrenzt. Sie hängt ab von der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen, welche wiederum abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen ist und nur wenig zwischen verschiedenen Materialien variiert. Eine maximale Empfindlichkeit ist bei kinetischen Energien von 50-70 eV zu verzeichnen, wobei die Informationstiefe kleiner als 0,5 nm ist. Bei Anregungsenergien von bis zu 2000 eV, wie sie bei der XPS erreicht werden, sind mittlere freie Weglängen und damit Informationstiefen von 0,5-2 nm [61] zu erreichen. Somit zeichnet sich die XPS als eine extrem oberflächensensitive Methode aus.

Die Bestimmung der Bindungsenergie der Rumpfelektronen ist eine der Stärken der XPS. Die Bindungsenergie ist abhängig von der Art der chemischen Bindung, die das Element eingeht. An chemischen Bindungen sind die Valenzelektronen beteiligt. Durch eine Bindung ändert sich, abhängig von der Elektronegativität des Bindungspartners, die Elektronendichte eines Elements. Dies wirkt sich, durch die Relaxation der Elektronenhülle, auch auf die kernnahen Elektronen aus. Je polarer der Bindungspartner ist, umso stärker bzw. schwächer sind auch die Rumpfelektronen an den Kern gebunden. Hierbei spricht man von einer chemischen Verschiebung. Aufgrund der chemischen Verschiebung der kernnahen Elektronen lässt sich der Bindungspartner identifizieren.

Kleinste chemische Verschiebungen zu bestimmen ist jedoch durch die Linienbreite des Signals limitiert. Diese hängt ab von der natürlichen Linienbreite eines Übergangs (ΔE_n) aufgrund der Lebensdauer eines Zustands, der Linienbreite der Strahlungsquelle (ΔE_p) sowie der Energieauflösung des verwendeten Analysators (ΔE_d):

$$\Delta E(FWHM) = \sqrt{(\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_d^2)}. \quad (G. 4)$$

Für eine halbquantitative Analyse werden die Intensitäten der einzelnen Peaks berücksichtigt. Die Konzentration eines Elements ist proportional zur Fläche unter dem Signal. Zur Bestimmung der Fläche unter einem Signal muss zunächst der Untergrund

abgezogen werden. Des Weiteren muss der ermittelte Wert mit so genannten Sensitivitätsfaktoren (Atomic Sensivity Factor, ASF) [62] korrigiert werden. Die Korrektur mittels Sensitivitätsfaktoren ist notwendig, da folgende Faktoren einen Einfluss auf die Messung haben: Anregungsquerschnitt für den entsprechenden Übergang, kinetische Energie und damit korrespondierend die mittlere freie Weglänge der Elektronen, Winkelabhängigkeit der Photoemission, sowie die Transmission des Analysators (Elektronen verschiedener Energie werden nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen). Im einfachsten Fall kann eine elementare Zusammensetzung nach folgender Formel berechnet werden:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A / ASF_A}{I_B / ASF_B} \quad (\text{Gl. 5})$$

Hierbei handelt es sich somit um eine reine Analyse der Mengenverhältnisse und keine absolute Bestimmung. Die Messunsicherheit dieser Bestimmung liegt bei 1-20 % [63]. Weiterführende Informationen bezüglich XPS sind in der Fachliteratur zu finden [51][60][62][64].

Die Experimente fanden am DAISY-SOL des Fachgebiets Oberflächenforschung am Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt statt [65]. Das DAISY-SOL ist eine speziell auf Solarzellen ausgerichtete Anlage, die mit verschiedenen Abscheideeinrichtungen sowie einer XPS (Thermo VG Scientific EscaLab 250 XL) zur kontaminationsfreien Charakterisierung ausgestattet ist.

3.2. Beschreibung der Proben

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden im Institut für Anorganische Chemie an der Akademie der Wissenschaften in Nowosibirsk, Russland, hergestellt. Als Abscheideverfahren für die Schichten wurden LPCVD- und PECVD-Verfahren angewendet. Genutzt wurde hierzu ein chemischer Reaktor wie in Abb. 7 dargestellt. Das Herzstück, bestehend aus einem Quarzrohr, ist bis etwa zur Mitte von einem Ofen umgeben. Im vom Ofen umgebenen Bereich des Quarzrohrs befand sich das zu beschichtende Substrat. Somit konnte die Abscheidung bei verschiedenen Temperaturen stattfinden. Das für das PECVD-Verfahren notwendige Plasma wurde außerhalb des Ofens erzeugt. Durch einen Einlass etwa in der Mitte des Quarzrohrs wurde die flüchtige Ausgangssubstanz eingeleitet. Des Weiteren konnte durch das Quarzrohr während der Abscheidung ein Gasstrom geleitet werden. Dieser Gasstrom

konnte dazu genutzt werden, um die Syntheseparameter durch verschiedene additive Gase („Hilfsgase“) mit variablen Gasmengen zu verändern. Druck und Temperatur während der Synthese wurden durch Gasdrucksensoren bzw. Thermoelemente bestimmt. Auf diese Weise wurden jeweils drei Serien Bor- und Siliziumcarbonitrid auf Si(100)-Wafern hergestellt. Die erhaltenen Schichtdicken wurden über Ellipsometrie-messungen erhalten [34].

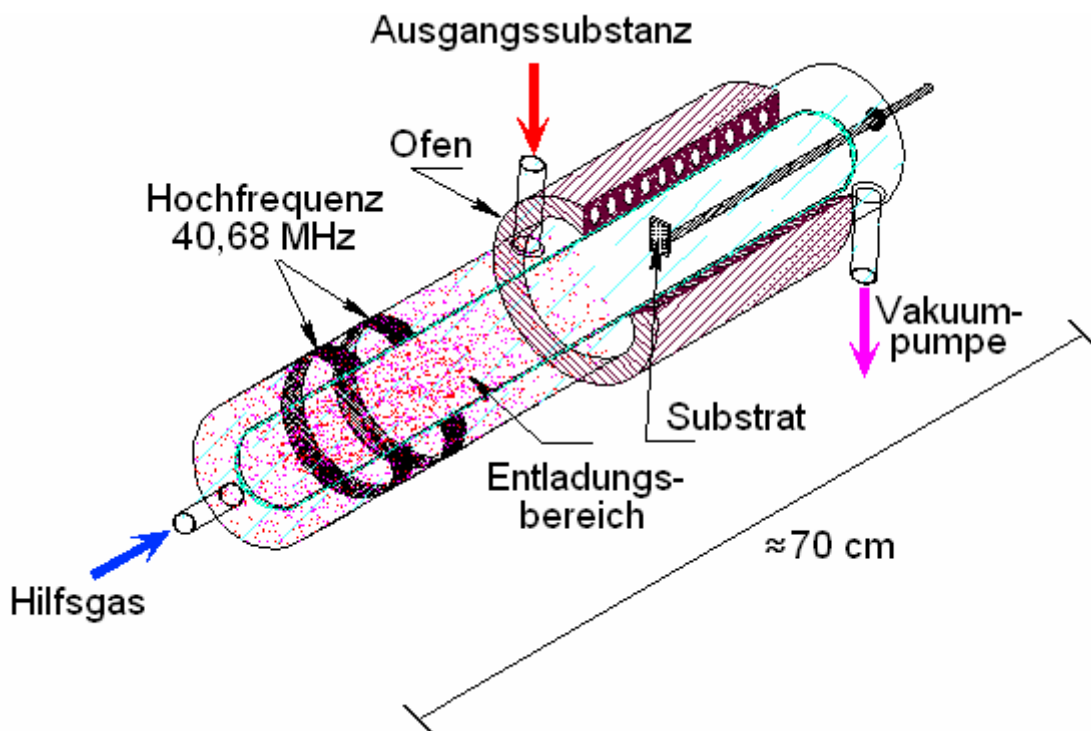


Abb. 7: Quarzrohrföfen zur Herstellung der Carbonitridschichten [66]

3.2.1. Herstellung von Borcarbonitridproben (BC_xN_y)

Die erste Borcarbonitrid-Serie B1 wurde mit Triethylaminoboran (TEAB, Abb. 8) als Ausgangssubstanz hergestellt. Zur Herstellung der Schichten wurde der o.g. Reaktor genutzt, der auf ca. 0,1 Pa evakuiert wurde. Die Ausgangssubstanz wurde gasförmig in den Ofen eingeleitet. Alle Proben wurden bei niedrigem Druck nach dem LPCVD-

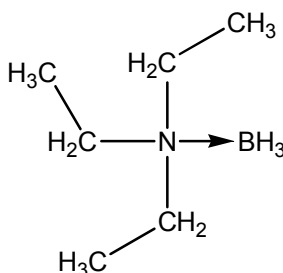


Abb. 8: Triethylaminoboran (TEAB)

Verfahren bei 700 °C synthetisiert. Eine Veränderung der Zusammensetzung wurde durch Variation der Hilfsgase bzw. derer Partialdrucke erreicht. Als Hilfsgase wurden Stickstoff, Helium sowie verschiedene Konzentrationen (Partialdrucke) von Ammoniak eingesetzt. Eine Probe wurde ohne Zusatz eines Hilfsgases hergestellt. In Tab. 1 sind die jeweiligen Herstellungsbedingungen aufgeführt.

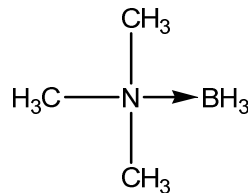


Abb. 9: Trimethylaminoboran (TMAB)

In Tab. 2 sind die Proben der zweiten BC_xN_y -Serie B2 aufgeführt. Als Ausgangsmaterial kam Trimethylaminoboran (TMAB, Abb. 9) zum Einsatz. Eine Variation der Schichten wurde auch bei dieser Serie durch eine Variation der Hilfsgase bzw. derer Drucke bei konstanter Synthesetemperatur von 700 °C herbeigeführt. Analog zur ersten BC_xN_y -Serie wurden Stickstoff, Helium sowie verschiedene Konzentrationen (Partialdrucke) von Ammoniak als Hilfsgase eingesetzt, während eine weitere Probe ohne Zusatz eines Hilfsgases hergestellt wurde.

Probe	Methode	$T_{\text{Deposit.}}$ [°C]	p_{TEAB} [Pa]	p_{NH_3} [Pa]	p_{N_2} [Pa]	p_{He} [Pa]	d_{Schicht} [nm]
B1-A	LPCVD	700	4,0			0,5	198
B1-B	LPCVD	700	4,0		0,5		168
B1-C	LPCVD	700	4,0	0,0			181
B1-D	LPCVD	700	4,0	0,5			354
B1-E	LPCVD	700	4,0	0,9			320
B1-F	LPCVD	700	4,0	1,3			278
B1-G	LPCVD	700	4,0	1,7			220
B1-H	LPCVD	700	4,0	2,1			162

Tab. 1: Herstellungsdaten der BC_xN_y -Serie B1, Ausgangssubstanz TEAB

Trimethylborazin (TMB, Abb. 10) wurde als Ausgangsmaterial in der dritten Serie der BC_xN_y -Proben B3 eingesetzt. Die vier Proben wurden bei 400 °C mit jeweils wechselndem Hilfsgas (Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Ammoniak) synthetisiert. Zusätzlich wurde zur Herstellung dieser Proben eine Plasmaleistung von 40 Watt (PECVD-Verfahren) eingesetzt (Tab. 3).

Probe	Methode	T _{Deposit.} [°C]	p _{TMB} [Pa]	p _{NH3} [Pa]	p _{N2} [Pa]	p _{He} [Pa]	d _{Schicht} [nm]
B2-A	LPCVD	700	2,0			0,5	141
B2-B	LPCVD	700	2,0		0,5		44
B2-C	LPCVD	700	2,0	0,0			184
B2-D	LPCVD	700	2,0	0,5			299
B2-E	LPCVD	700	2,0	0,9			302
B2-F	LPCVD	700	2,0	1,3			265
B2-G	LPCVD	700	2,0	1,7			197
B2-H	LPCVD	700	2,0	2,1			147

Tab. 2: Herstellungsdaten der BC_xN_y-Serie B2, Ausgangssubstanz TMB

Probe	Methode	P _{Plasma} [W]	T _{Deposit.} [°C]	p _{TMB} [Pa]	p _{NH3} [Pa]	p _{N2} [Pa]	p _{He} [Pa]	p _{H2} [Pa]	d _{Schicht} [nm]
B3-A	PECVD	40	400	1,3				0,7	157
B3-B	PECVD	40	400	1,3			0,7		136
B3-C	PECVD	40	400	1,3		0,7			158
B3-D	PECVD	40	400	1,3	0,7				302

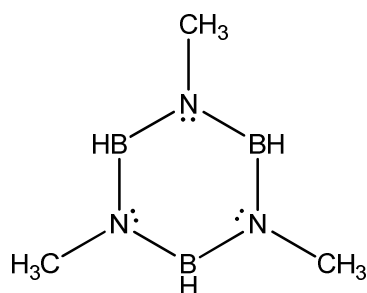
Tab. 3: Herstellungsdaten der BC_xN_y-Serie B3, Ausgangssubstanz TMB

Abb. 10: Trimethylborazin (TMB)

3.2.2. Herstellung von Siliziumcarbonitridproben (SiC_xN_y)

Bei der ersten SiC_xN_y-Serie Si1 wurde die flüchtige Ausgangssubstanz Hexamethyldisilazan (HMDS, Abb. 11) eingesetzt. Zur Herstellung betrug die Plasmaleistung 30 Watt (PECVD). Hergestellt wurden acht Proben, die sich in zwei

Gruppen aufteilen lassen. Bei der einen Gruppe wurde Helium als Hilfsgas dem Ausgangsmaterial zugefügt (Si1-A bis Si1-C), bei der anderen Gruppe Stickstoff als Hilfsgas (Si1-D bis Si1-H). Innerhalb der Gruppen unterscheiden sich die Proben durch unterschiedliche Herstellungstemperaturen. Die Herstellungsparameter sowie die erzielte Schichtdicken sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Probe	Methode	P _{Plasma} [W]	T _{Deposit.} [°C]	p _{HMDS} [Pa]	p _{N2} [Pa]	p _{He} [Pa]	d _{Schicht} [nm]
Si1-A	PECVD	30	400	4,3		0,7	495
Si1-B	PECVD	30	500	4,3		0,7	569
Si1-C	PECVD	30	600	4,3		0,7	519
Si1-D	PECVD	30	300	4,3	0,5		136
Si1-E	PECVD	30	400	4,3	0,5		87
Si1-F	PECVD	30	400	4,1	0,8		745
Si1-G	PECVD	30	500	4,1	0,7		607
Si1-H	PECVD	30	600	4,3	0,7		445

Tab. 4: Herstellungsdaten der SiC_xN_y-Serie Si1, Ausgangssubstanz HMDS

Probe	Methode	P _{Plasma} [W]	T _{Deposit.} [°C]	p _{HMDS} [Pa]	p _{NH3} [Pa]	p _{He} [Pa]	d _{Schicht} [nm]
Si2-A	PECVD	20	600	5,3	4,0	0,4	235
Si2-B	PECVD	20	700	4,0	4,0	0,3	141
Si2-C	PECVD	20	400	6,7		0,4	210
Si2-D	PECVD	20	600	6,7		0,3	90
Si2-E	PECVD	20	800	5,3		0,4	74

Tab. 5: Herstellungsdaten der SiC_xN_y-Serie Si2, Ausgangssubstanz HMDS

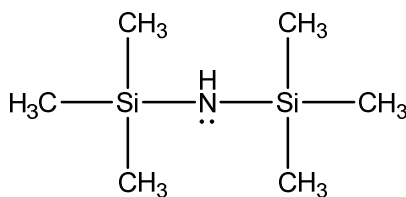


Abb. 11: Hexamethyldisilazan (HMDS)

In der zweiten SiC_xN_y -Serie Si2 wurden fünf Proben mit Hexamethyldisilazan (HMDS) als Ausgangsmaterial mittels PECVD hergestellt. Im Unterschied zu Serie Si1 betrug die Plasmaleistung in diesem Fall 20 Watt. Als Hilfsgase kamen ein Gemisch aus Helium und Ammoniak (Si2-A, Si2-B) bzw. nur Helium (Si2-C bis Si2-E, verringerter Partialdruck im Vergleich zu Serie Si1) zum Einsatz. Innerhalb dieser Gruppen unterscheiden sich die Proben durch die unterschiedliche Synthesetemperatur. In der Tabelle 5 sind deren Herstellungsbedingungen zusammengefasst.

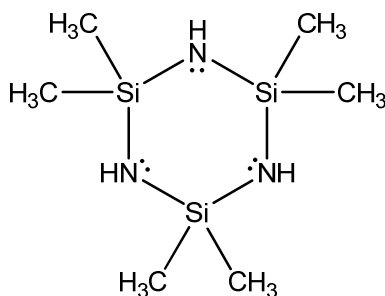


Abb. 12: Hexamethylcyclotrisilazan (HMCTS)

Bei der dritten SiC_xN_y -Serie Si3 wurde Hexamethylcyclotrisilazan (HMCTS, Abb. 12) als Ausgangssubstanz eingesetzt. Weiterhin wurden allen Proben verschiedene Hilfsgase (Helium und Stickstoff) zugesetzt und die Abscheidung fand bei verschiedenen Temperaturen statt. Alle Proben wurden im PECVD-Verfahren hergestellt, die Plasmaleistung betrug 30 Watt. In Tabelle 6 sind die Herstellungsbedingungen für diese Serie zu sehen.

Probe	Methode	P_{Plasma} [W]	$T_{\text{Deposit.}}$ [°C]	p_{HMCTS} [Pa]	p_{N_2} [Pa]	p_{He} [Pa]	d_{Schicht} [nm]
Si3-A	PECVD	30	100	6,7	0,5		565
Si3-B	PECVD	30	100	6,7		0,5	357
Si3-C	PECVD	30	500	6,7	0,5		404
Si3-D	PECVD	30	800	6,7		0,5	220

Tab. 6: Herstellungsdaten der SiC_xN_y -Serie Si3, Ausgangssubstanz HMCTS

3.3. TXRF-NEXAFS-Messungen

TXRF-NEXAFS-Messungen wurden an allen Proben durchgeführt. Um die aus den Messungen erhaltenen Spektren beurteilen zu können, wurde der Vergleich mit

Referenzmaterialien angestrebt. Aus diesem Grunde wurden die Spektren der B-K- bzw. Si-K-Kante, sowie der C-K- und der N-K-Kante aufgenommen und mit denen der verwendeten Referenzmaterialien verglichen. Als Referenzmaterialien wurden zum einen binäre Keramiken wie B_4C , h-BN, SiC und Si_3N_4 verwendet, zum anderen vom FG Anorganische Chemie II des Eduard-Zintl-Instituts der Technischen Universität Darmstadt hergestellte Cyanoborate ($KB(CN)_4$ und $LiB(CN)_4$). Die Proben wurden für die Messung ohne weitere Behandlung verwendet. Drei bis fünf Proben wurden auf einen Probenhalter aufgebracht und in die UHV-(T)XRF-Messkammer der PTB eingebaut [67][68]. Anschließend wurde die Messkammer auf $<6 \times 10^{-5}$ Pa evakuiert.

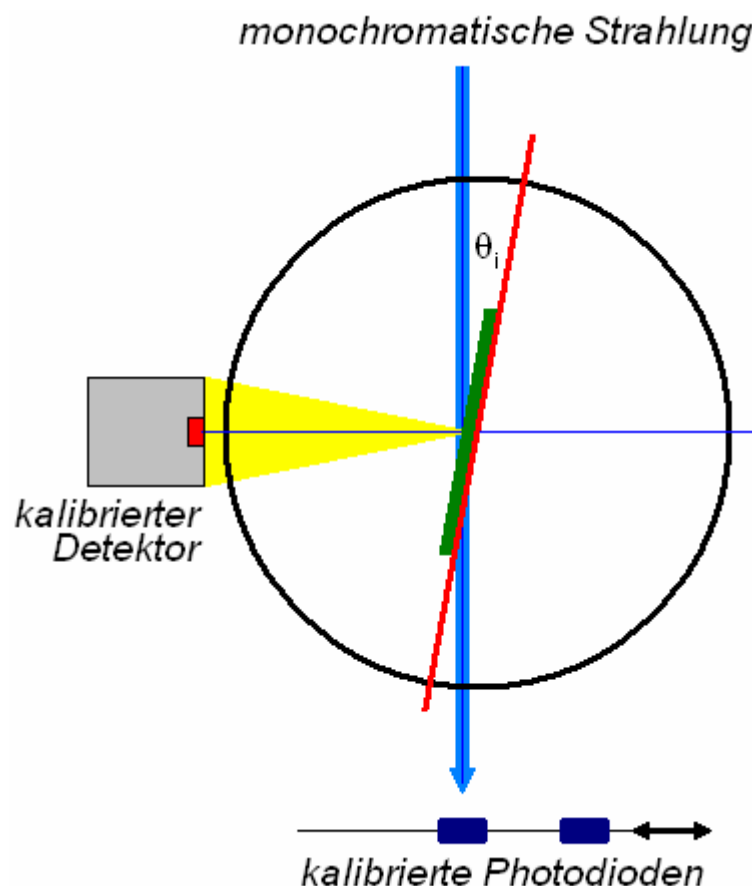


Abb. 13: Schema Messkammer

Da die Proben unter TXRF-Bedingungen untersucht wurden, war eine aufwändige Einrichtung der Messkammer notwendig, damit Messungen unterhalb des Totalreflektionswinkels gewährleistet werden konnten. Zum einen musste die Rotationsachse (Winkel θ_i , siehe Abb. 13) parallel zum einfallenden Strahl ausgerichtet werden, damit sich die Probenoberfläche bei vorgegebenen 0° tatsächlich parallel zum Strahl befand. Zum anderen musste die y-Achse bestimmt werden (Abb. 14). Dies wurde dadurch erreicht, dass der Probenhalter in y-Achse vermessen wurde und an jedem Punkt ein Spektrum von 5 Sekunden Messdauer aufgenommen wurde. Im

Messprogramm konnten dafür die für ein bestimmtes Element gültigen Kanäle (Region of Interest, ROI) markiert werden (in den meisten Fällen für Kohlenstoff). Die Mitte des erhaltenen Signals (ROI gegen Position y [mm]) entsprach somit der Probenmitte in y -Richtung. Letztendlich mussten die genauen Probenpositionen auch in x -Richtung ermittelt werden, was mit einer entsprechenden Messung x -Richtung erreicht wurde (Abb. 14). Nach dem Ausrichten der Kammer konnte mit den eigentlichen Messungen begonnen werden. Untersucht wurden jeweils die C-K- und N-K-Kanten, sowie zusätzlich für die BC_xN_y -Systeme die B-K-Kante und für die SiC_xN_y -Systeme die Si-K-Kante. Die Energiebereiche der Messungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

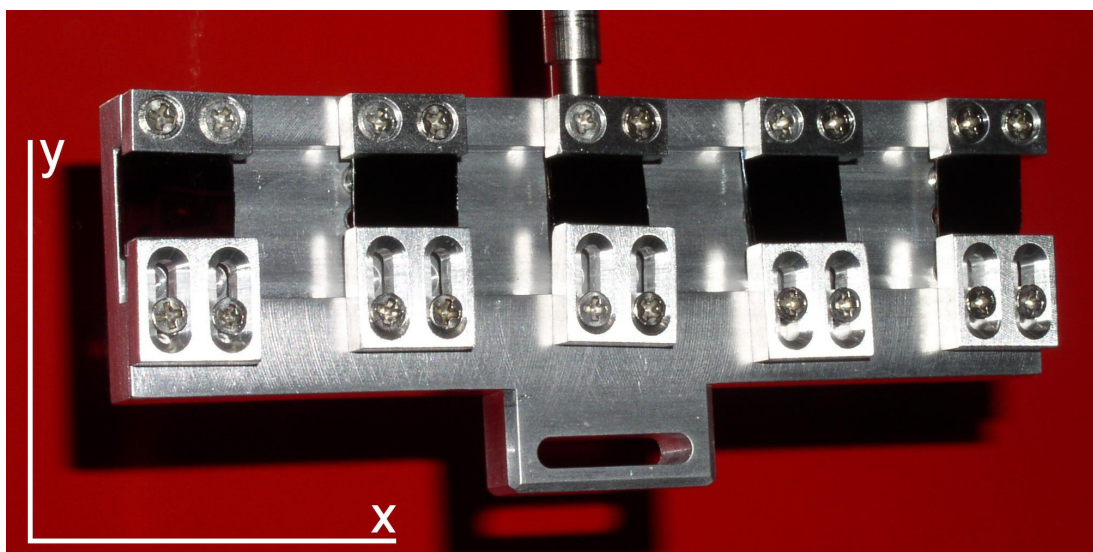


Abb. 14: 5 Proben auf Probenhalter für TXRF-NEXAFS-Messungen

Kante	Startwert [eV]	Endwert [eV]	Schrittweite [eV]
B-K	180	209	0,2
C-K	274	305	0,25
N-K	396	415	0,2
Si-K	1835	1865	0,2

Tab. 7: Energiebereiche bei den TXRF-NEXAFS-Messungen

Die durch die TXRF-Geometrie erreichte hohe Oberflächenempfindlichkeit wird gewährleistet, wenn die anregende Strahlung die ersten 5-10 nm der Probe erfasst und nicht tiefer in die Probe eindringt, d.h. dass der Winkel θ_i , unter dem die anregenden Strahlung auf die Probe trifft, sich unterhalb des Winkels für die Totalreflexion befindet. Da der Totalreflexionswinkel abhängig von der Energie der anregenden

Röntgenstrahlung ist und diese bei Bor, Kohlenstoff und Stickstoff in einer ähnlichen Größenordnung liegt, konnten die Spektren dieser Elemente bei einem Winkel von $2,5^\circ$ gemessen werden. Zur Messung von Silizium musste ein deutlich kleinerer Winkel von $0,9^\circ$ gewählt werden, da bei $2,5^\circ$ die Strahlung tiefer als 5-10 nm ins Material eingedrungen wäre und die Totalreflexionsbedingung nicht erfüllt wäre [69]. Bei den Messungen wurden zwei verschiedene Detektoren verwendet: Bei der Messung der ersten BC_xN_y - und SiC_xN_y -Probenserien stand ein von der PTB absolut kalibrierter $\text{Si}(\text{Li})$ -Detektor zur Verfügung [70]. Hierbei wurde pro individuellem Messpunkt eine Messzeit von 20-30 Sekunden Lifetime benötigt, damit eine hohe Statistik erreicht wurde. Bei den letzten beiden Probenserien von BC_xN_y und SiC_xN_y konnte erstmals ein neuartiger fensterloser Silizium-Drift-Detektor (SDD) [71] verwendet werden. Dieser zeichnet sich durch ein schnelleres Ansprechverhalten, ein besseres Signal-/Untergrund-Verhältnis und eine höhere Zähleffizienz aus. Somit konnte die Messzeit durch Verwenden dieses Detektors auf 10 Sekunden Lifetime pro Messpunkt gesenkt werden, was den Durchsatz von mehr Proben in der gleichen Zeit ermöglichte. Beide Detektoren wurden bei einer vorgegebenen Totzeit von 20-30% betrieben. Um diese Totzeit zu gewährleisten, mussten sowohl der Abstand vom Detektor zur Probe variiert werden als auch diverse Präzisionsblenden in bzw. aus dem Strahl gefahren werden. Um zu verschiedenen Zeiten aufgenommene Spektren miteinander vergleichen zu können, mussten diese letztlich auf die die Probe anregende Strahlungsleistung normiert werden. Diese ist abhängig von der jeweiligen Anzahl der Elektronen im Speicherring und somit proportional zum Ringstrom, welcher im Laufe eines Speicherzyklus abnimmt. Des Weiteren wird die Strahlungsleistung durch Filter im Strahlengang beeinflusst. Um die NEXAFS-Messungen auf die Strahlungsleistung normieren zu können, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Dazu wurde die Probe aus dem Strahl gefahren, wodurch der Strahl auf eine Photodiode am hinteren Ende der Messkammer traf. Als Vergleichsmessung wurde das entsprechende NEXAFS-Experiment ohne Probe durchgeführt. Pro Messpunkt wurde der Diodenstrom aufgezeichnet und durch den Ringstrom dividiert. Die Messreihe der dabei aufgezeichneten Diodenströme bezogen auf dem Ringstrom entsprach somit dem Vergleichsspektrum. Die eigentlichen NEXAFS-Messungen wurden auf den mittleren Ringstrom bezogen. Somit war es möglich, die Einzelmesswerte der NEXAFS-Messungen durch die Einzelmesswerte der Vergleichsmessung zu dividieren, wodurch sich ein auf die anregende Strahlungsleistung normiertes NEXAFS-Spektrum ergab.

3.4. XPS-Messungen

Analog zu den TXRF-NEXAFS-Messungen wurde auch hier der Vergleich mit Referenzproben angestrebt. B_4C , h-BN, SiC und Si_3N_4 wurden hierbei als Referenzmaterial verwendet. Um die Ergebnisse mit den Ergebnissen aus den TXRF-NEXAFS-Messungen vergleichen zu können, wurden entsprechend zu den TXRF-NEXAFS-Messungen jeweils die C1s- und N1s-Spektren, sowie für die BC_xN_y -Systeme die B1s-Spektren und für die SiC_xN_y -Systeme die Si2p-Spektren aufgenommen. Zusätzlich wurden für die Elementaranalyse O1s-Elektronen erfasst.

Eine spezielle Präparation der Proben war nicht erforderlich. Nach dem Einschleusen ins UHV-System des DAISY-SOL wurden die Proben in die Spektrometerkammer transferiert, dort mittels eines Manipulators in den Fokus gesetzt (laterale Position und Höhe) und anschließend die Messungen gestartet. Reinigen durch Sputtern konnte hier nicht durchgeführt werden, da dies die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche der Proben beeinträchtigt hätte. Monochromatische Al- K_{α} -Strahlung (1486,6 eV) wurde zur Anregung genutzt, die Passenergie betrug bei allen Messungen 10 eV. Die Passenergie beschreibt die Energie, die die Elektronen beim Eintritt in den Analysator aufweisen sollen. Dies ist erforderlich, um eine hohe und gleich bleibende spektrale

Niveau	Startwert [eV]	Endwert [eV]	Schrittweite [eV]
Si2p	110	92	0,05
B1s	198	182	0,05
C1s	297	277	0,05
N1s	410	390	0,05
O1s	540	525	0,05

Tab. 8: Energiebereiche in den XPS-Messungen

Auflösung über das gesamte Spektrum zu erreichen. Gemessen werden somit nur Elektronen, die eine kinetische Energie von 10 eV besitzen. Die Aufnahme eines XP-Spektrum geschieht dermaßen, dass das Messprogramm die Spannung variiert, die nötig ist, um die Elektronen auf die Passenergie von 10 eV abzubremesen. Die verschiedenen Messungen sowie die dabei verwendeten Schrittweiten sind in Tab. 8 dokumentiert.

Bei den Messungen zeigte sich, dass die Proben stellenweise elektrisch nicht leitend waren: Die Proben luden sich lokal auf, was zu einer zeitlich und energetisch diskontinuierlichen Verschiebung und damit Verbreiterung der jeweiligen Signale

führte. Aus diesem Grund wurde ein Neutralisator hinzugeschaltet. Dieser beschießt die Probe mit Elektronen, wodurch die Proben elektrisch leitend werden. Allerdings erfahren die Spektren hierdurch eine konstante Verschiebung, so dass eine interne Referenz gefunden werden musste. Da die Proben Graphit und/oder Kohlenwasserstoffe enthalten, konnte die dazugehörige Energie (284,5 eV) als interne Referenzenergie dienen. Praktisch wurde so verfahren, dass die Kohlenstoffspektren nach den Messungen soweit verschoben wurden, dass die Kohlenwasserstoffsignale bei der Energie von 284,5 eV zu finden waren. Der Betrag, um den jedes einzelne Kohlenstoffspektrum verschoben wurde, musste auch auf die korrespondierenden Stickstoff- und Bor- bzw. Siliziumspektren angewendet werden.

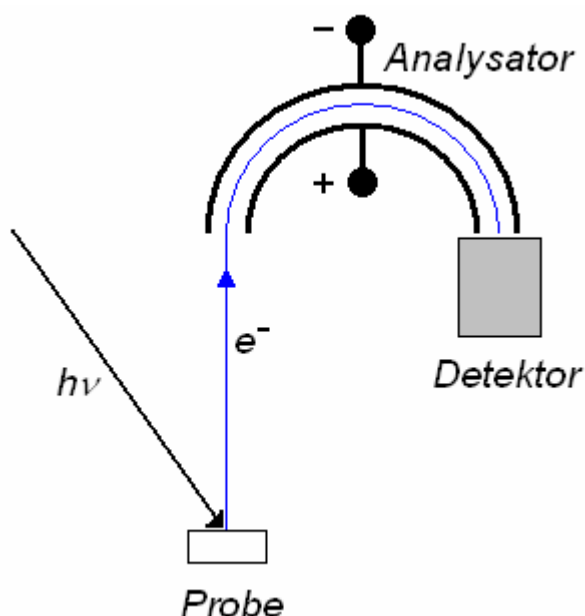


Abb. 15: Schema des Messaufbaus

Zur semi-quantitativen Analyse wurden die Intensitäten bzw. die Fläche unterhalb der Signale herangezogen. Zunächst musste bei dem jeweiligen Signal der Untergrund durch ein Polynom dritten Grades angenähert und dann abgezogen werden. Anschließend wurde die Fläche unterhalb des Signals berechnet. Der erhaltene Wert wurde mit Hilfe von elementspezifischen Sensitivitätsfaktoren korrigiert. Die Summe der erhaltenen Ergebnisse für die Elemente wurde auf 100 % normiert. Auf diese Weise wurden Ergebnisse für die Zusammensetzung der Proben erhalten. Messunsicherheiten in der Auswertung ergeben sich aus dem Abzug des Untergrunds, aus Unsicherheiten der verwendeten Sensitivitätsfaktoren und Fehlinterpretationen durch Oberflächenverunreinigungen, wie z.B. der Unsicherheit, ob es sich bei 284,5 eV um ein Signal für Kohlenwasserstoffe oder für Graphit handelt.

4. Ergebnisse der Messungen

4.1. Borcarbonitrid (BC_xN_y)

4.1.1. TXRF-NEXAFS-Messungen der BC_xN_y -Proben

Die Abb. 16 bis 18 zeigen die TXRF-NEXAFS-Spektren der Bor-K-Kante der Proben der drei BC_xN_y -Serien B1 (Ausgangssubstanz TEAB), B2 (Ausgangssubstanz

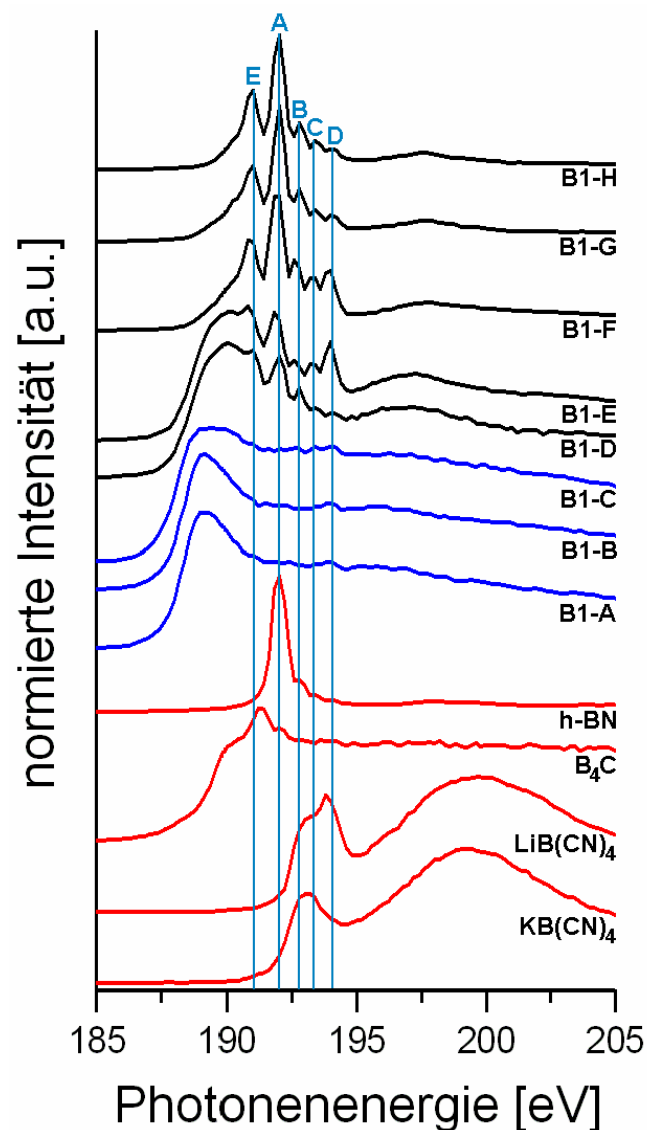


Abb. 16: B-K-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B1 (Ausgangssubstanz TEAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfgase: Helium (B1-A, blau), Stickstoff (B1-B, blau), kein Hilfgas (B1-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B1-D bis B1-H, schwarz).

TMAB) und B3 (Ausgangssubstanz TMB). Um die Spektren auswerten und beurteilen zu können, sind die jeweiligen Spektren der Referenzmaterialien h-BN, B_4C , $LiB(CN)_4$ und $KB(CN)_4$ ebenfalls eingefügt. Zur Beurteilung der Spektren der Messproben müssen zunächst die Spektren der Referenzmaterialien näher betrachtet werden.

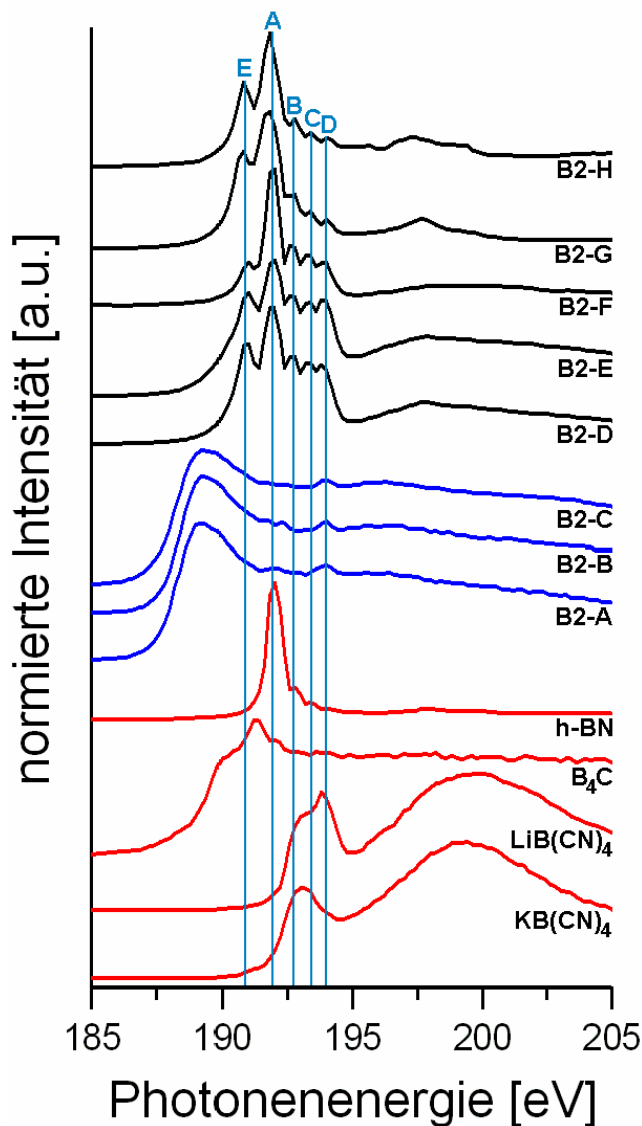


Abb. 17: B-K-Spektren der BC_xN_y-Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B2-A, blau), Stickstoff (B2-B, blau), kein Hilfsgas (B2-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B2-D bis B2-H, schwarz).

Das B-K-Spektrum des Referenzmaterials h-BN zeigt insgesamt vier Signale. Das intensivste Signal „A“ liegt bei einer Energie von ca. 192 eV. Dieses kann durch den Übergang $1s-\pi^*$ (π^* -Resonanz) im h-BN erklärt werden [72]. Es liegt eine hexagonal planare BN₃-Konfiguration mit sp^2 -Hybridisierung vor [72]. Im Abstand von jeweils ca. 0,65 eV zu höheren Energien verschoben finden sich die Signale „B“ bis „D“. Vergleicht man dieses Spektrum mit Literaturdaten, stellt man fest, dass eine h-BN-Probe

gewöhnlich nur mit einem Signal (entsprechend Signal „A“) beschrieben wird [72][73]. Der Unterschied zur vorhandenen Messung ist in der Dicke des verwendeten Referenzmaterials zu finden. Dieses weist eine Dicke von 70 nm auf, ist somit selbst eine dünne Schicht. Bei sehr dünnen Schichten ist nicht ausschließlich die BN_3 -Konfiguration vorhanden, sondern es treten auch andere Konfigurationen wie BN_2 und BN_1 auf. Die Signale „B“ bis „D“ können somit folgendermaßen identifiziert werden: Signal „B“ entspricht der Konfiguration BN_2 , Signal „C“ der Konfiguration BN und Signal „D“ entspricht dem elementaren Bor [72]. Signal „D“ wird in anderen Literaturstellen als Bor-Sauerstoff-Bindung erklärt [74].

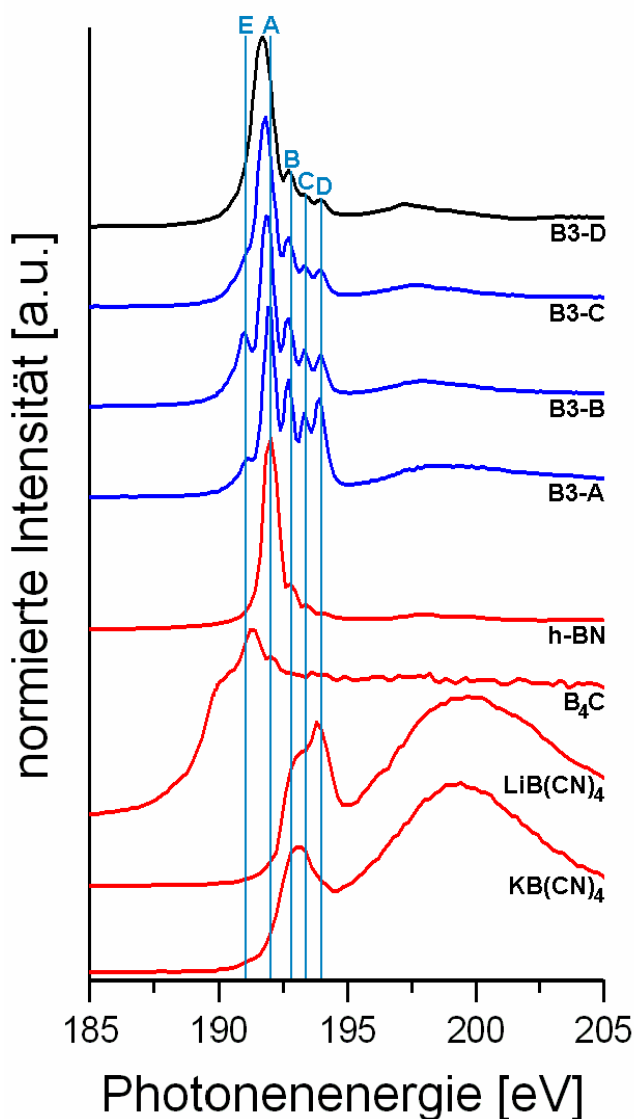


Abb. 18: B-K-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B3 (Ausgangssubstanz TMB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A, blau), Helium (B3-B, blau), Stickstoff (B3-C, blau) und Ammoniak (B3-D, schwarz).

Die B_4C -Referenzprobe zeigt im B-K-Spektrum keine eindeutig identifizierbaren Signale. Spektren solcher borreichen Festkörper mit ikosaedrischer Struktur sind im

Allgemeinen sehr schwer interpretierbar [75]. Der Kantenanstieg beginnt bei etwa 187 eV („Kantenbeginn“). Des Weiteren sind keine getrennten π^* - und σ^* -Bereiche zu sehen, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass keine reinen π^* - und σ^* -Bindungen im Material vorliegen. Das Spektrum mit breiten, überlappenden Signalen kann durch verschiedene B-B- und B-C-Bindungen erklärt werden. Das Signal bei 191 eV kann einer B-C-Bindung zugeordnet werden, allerdings ist diese Bindung laut Literatur nicht genau verstanden [76]. Die Schulter am Kantenbeginn bei 190 eV kann einer B-B- Bindung zugeordnet werden [77].

LiB(CN)_4 und KB(CN)_4 wurden als Referenzmaterialien für eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung [78] hergestellt. Da diese Bindung auch in den Messproben vorhanden sein kann, wäre eine Identifizierung dieser Bindung in den TXRF-NEXAFS-Spektren durch die beiden Referenzmaterialien möglich. Das B-K-Spektrum von LiB(CN)_4 zeigt zwei B-C-Signale bei 193 eV und 194 eV. Im Spektrum von KB(CN)_4 ist nur ein breites B-C-Signal mit einer Schwerpunktlage bei 193 eV sowie eine Schulter bei 194 eV zu finden. Die Unterschiede in den Feinstrukturen der Spektren können mit den unterschiedlichen Kristallstrukturen der Verbindungen erklärt werden: LiB(CN)_4 kristallisiert im kubischen und KB(CN)_4 im tetragonalen Kristallsystem. In beiden Verbindungen ist das Boratom tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Im LiB(CN)_4 weist das $[\text{B(CN)}_4]^-$ -Anion T_d -Symmetrie auf, im KB(CN)_4 weicht die Symmetrie des $[\text{B(CN)}_4]^-$ -Anions leicht von der T_d -Symmetrie ab. Des Weiteren spielen sicherlich die unterschiedlichen Kationen und deren Abstände zu den Boratomen eine Rolle. Im KB(CN)_4 liegen verschiedene Bindungslängen zwischen den Kalium- und den Boratomen vor, im LiB(CN)_4 sind alle Bindungslängen zwischen den Lithium- und den Boratomen gleich lang [79][80].

Die B-K-Spektren der Messproben der beiden Serien B1 (Ausgangssubstanz TEAB, Abb. 16) und B2 (Ausgangssubstanz TMAB, Abb. 17) sind nach einem bestimmten Muster angeordnet, das auf die Synthesebedingungen gründet: Bei den Proben B1-A und B2-A wurde zusätzlich Helium als Hilfsgas zur Ausgangssubstanz beigefügt, bei den Proben B1-B und B2-B wurde Stickstoff als Hilfsgas verwendet. Bei den Proben B1-C und B2-C wurde jeweils nur die entsprechende Ausgangssubstanz ohne zusätzliches Hilfsgas genutzt. Die restlichen Proben der beiden Serien wurden unter der Zugabe von Ammoniak (mit verschiedenen Partialdrucken) hergestellt (siehe Tab. 1 und 2). In den B-K-Spektren lassen sich somit zwei Gruppen von Proben erkennen. Zum einen die Proben, bei denen kein Ammoniak als Hilfsgas eingesetzt wurde (Proben B1-A bis B1-C bzw. B2-A bis B2-C, blau gezeigt), und zum anderen die Proben, bei denen Ammoniak bei der Synthese zugefügt wurde (schwarz dargestellt).

Die Proben, die ohne Zusatz von Ammoniak produziert wurden, lassen durch ihre Kurvenform eher Ähnlichkeiten zum B_4C erkennen als zum h-BN. Jedoch ist ersichtlich, dass es sich bei diesen Proben nicht um B_4C handelt. Der Kantenbeginn der Proben liegt im Vergleich zu B_4C bei niedrigeren Energien, was mit einem Überschuss von Kohlenstoff am Bor im Vergleich zum Referenzmaterial B_4C erklärt werden kann. Das breite Signal bei 189 eV kann verschiedenen B-C-Bindungen entsprechen. Das schwache Signal bei 194 eV dagegen ist ein Anzeichen für B-O-Bindungen. Mit den Tetracyanoboraten ergeben sich keine Vergleichsmöglichkeiten, außer dass eine tetraedische Koordination von Kohlenstoffatomen um das Boratom, wie sie in den Tetracyanoboraten vorliegt, auszuschließen ist. Bei Verwendung der Ausgangssubstanz TEAB (Serie B1) ist ein Effekt der Hilfsgase zu sehen, da der Zusatz von Helium und Stickstoff die Vielzahl der B-C-Bindungen verringert und stattdessen eine oder mehrere bestimmte B-C-Bindung/en, bevorzugt, zu erkennen an der schmaleren Struktur (vergleiche Proben B1-A und B1-B mit B1-C). Bei der Serie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) ist dieser Effekt nicht zu sehen.

Der Zusatz an Ammoniak mit relativ niedrigen Partialdrucken (0,5 Pa und 0,9 Pa) in Serie B1 (Ausgangsmaterial TEAB) führt dazu, dass der Kantenbeginn zwar bei derselben Energie zu finden ist, aber zusätzliche Signale im Bereich zwischen 192 eV und 195 eV erscheinen. Eine Steigerung des Partialdrucks auf Werte von 1,3 Pa, 1,7 Pa und 2 Pa bei den Proben B1-F bis B1-H zeigt, dass sich der Kantenbeginn verlagert und das B-C-Signal bei 189 eV, welches in den Proben B1-A bis B1-E zu sehen ist, nahezu vollständig verschwindet. Dafür erscheinen Signale, die charakteristisch für h-BN sind. Bei Verwendung des Ausgangsmaterials TMAB (Serie B2) ist die für h-BN typische Kantenstruktur bereits bei Zusatz von niedrigen Partialdrucken an Ammoniak zu finden. Als intensivstes Signal ist bei den Proben mit Ammoniakzusatz bei der Synthese das aus dem h-BN bekannte Signal „A“ zu sehen. Somit liegen in diesen Proben BN_3 -Konfigurationen vor. Diese entstehen durch die Reaktion der Ausgangssubstanz mit dem Ammoniak, da entsprechende Signale bei den Proben, die ohne Ammoniak synthetisiert wurden, nicht vorliegen. Weiterhin sind die Signale „B“ bis „D“ zu sehen, die ebenfalls aus Spektren für das Referenzmaterial h-BN bekannt sind, und einen Mangel des Stickstoffs am Boratom zeigen (BN_2 , BN_1 und BN_0). Im Gegensatz zur Referenzprobe sind diese Signale in den Messproben deutlicher ausgeprägt. Dies lässt vermuten, dass die Verarmung an Stickstoff nicht nur an der Oberfläche zu finden ist, sondern dass diese noch weiter in die Schicht hineinreicht (im Rahmen des Messaufbaus ca. 5-10 nm). Die Tatsache, dass diese Signale weiterhin gut aufgelöst sind, lässt darauf schließen, dass die hexagonale Struktur trotz dieser

Defekte erhalten geblieben ist. Signal „D“ kann bei diesen Spektren, wie auch bei den Spektren der Proben ohne Ammoniakzusatz, einer B-O-Bindung zugeordnet werden. Bei höher werdenden Partialdrucken von Ammoniak sinkt der Anteil dieses Signals, das Signal „A“ dagegen wird immer dominierender, d.h. mit zunehmendem Anteil von Ammoniak werden mehr B-N-Bindungen als B-O-Bindungen gebildet. Bei den beiden höchsten Ammoniakpartialdrucken ist der Anteil an B-O-Bindungen im Vergleich zu den B-N-Bindungen nur noch gering. Bei allen Probenspektren ist außerdem das Signal „E“ bei 191 eV zu beobachten. In der Literatur wird dieses Signal durch ein Boratom, dass an vier Stickstoffatome gebunden ist (Konfiguration BN_4) [81], beschrieben. Dies erscheint unwahrscheinlich, da ein solches Signal auch im Spektrum des Referenzmaterials h-BN erscheinen müsste, was jedoch nicht der Fall ist. Ein Vergleich mit der Referenzprobe B_4C zeigt, dass auch keine Bindungen, wie sie im B_4C vorhanden sind, in diesen Proben vorliegen können. Wahrscheinlicher ist es, dass es sich bei Signal „E“ um eine B-C-Bindung handelt, die nicht einer B_4C -Verbindung entspricht und das Signal deshalb zu niedrigeren Energien verschoben ist. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass am Boratom zusätzlich zum Kohlenstoff auch Stickstoff (in hexagonaler Anordnung) gebunden ist, was einen zusätzlichen Einfluss auf die Energielage des Boratoms ausübt. Im σ^* -Bereich der Proben sind keine identifizierbaren Signale zu erkennen

Die B-K-Spektren der Proben der Serie B3 (Ausgangssubstanz TMB) zeigen alle Ähnlichkeiten zum Spektrum des Referenzmaterials h-BN auf. Zu sehen sind die Signale „A“, „B“, „C“ und „D“. Bei den Proben B3-A und B3-B ist des Weiteren das Signal „E“ zu sehen, das B-C-Bindungen andeutet. Bei Verwendung von stickstoffhaltigen Hilfsgasen (Proben B3-C und B3-D) ist dieses Signal nur schwach ausgeprägt vorhanden. Das Verschwinden von Signale „E“ in den Proben B3-C und B3-D lässt bei Verwendung dieser Ausgangssubstanz darauf schließen, dass der Stickstoff den Kohlenstoff aus der B-N-Verbindung verdrängt. Somit wird mit Probe B3-D ein Spektrum erhalten, das dem Spektrum des Referenzmaterials h-BN nahezu identisch ist. Weiterhin nehmen in der Reihenfolge der Probennummerierung (B3-A bis B3-D) die Intensitäten der Signale „B“ bis „D“ ab. Der Vergleich mit den Tetracyanoboraten bringt auch bei dieser Probenserie keine neuen Erkenntnisse.

In den Abb. 19 bis 21 sind die TXRF-NEXAFS-Spektren der Kohlenstoff-K-Kante der Proben der drei BC_xN_y -Serien und der Referenzmaterialien zusammengestellt. Zur Beurteilung der Spektren der Messproben werden die Spektren der Referenzmaterialien zunächst erläutert.

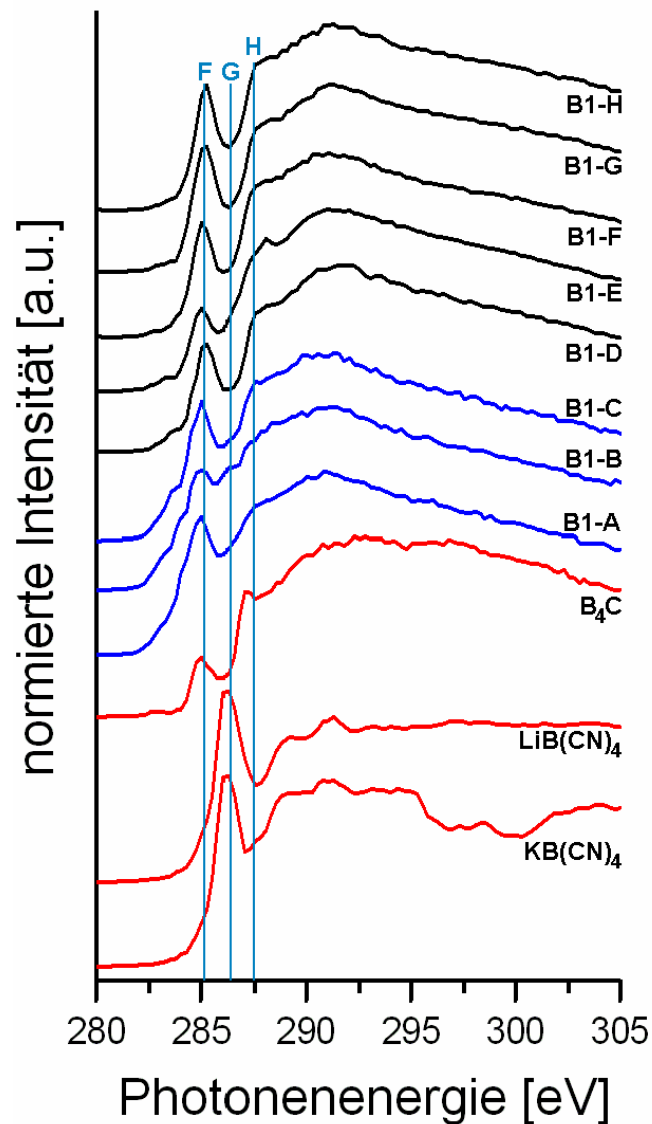


Abb. 19: C-K-Spektren der BC_xN_y-Probenserie B1 (Ausgangssubstanz TEAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B1-A, blau), Stickstoff (B1-B, blau), kein Hilfsgas (B1-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B1-D bis B1-H, schwarz).

Das B₄C zeigt im C-K-Spektrum bei 285 eV ein Signal, das dem Graphit bzw. dem sp²-hybridisierten (hexagonal strukturiertem) Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Dieses ist eine Verunreinigung, durch die auch die graue Farbe der Probe zu erklären ist. Eine weitere Schulter bei 287 eV ist einer Oxid- oder Wasserstoffverunreinigung zuzuordnen [75][77].

LiB(CN)₄ und KB(CN)₄ zeigen in den C-K-Spektren ein intensives Signal bei 286 eV. Dieses Signal ist einer C≡N-Bindungen zuzuordnen.

Die C-K-Spektren aller Messproben zeigen in der π*-Region ein Signal bei 285 eV („F“). Da dieses Signal im B₄C dem Graphit bzw. sp²-hybridisierten Kohlenstoff zugeordnet werden konnte, ist davon auszugehen, dass sich dieser auch in den

Proben befindet. Das Signal hat eine Halbwertsbreite von etwa einem eV und ist somit nahezu identisch zu Referenzwerten für Graphit aus der Literatur [82]. Bei den Serien B1 und B2 fällt auf, dass mit ansteigendem Partialdruck von Ammoniak das

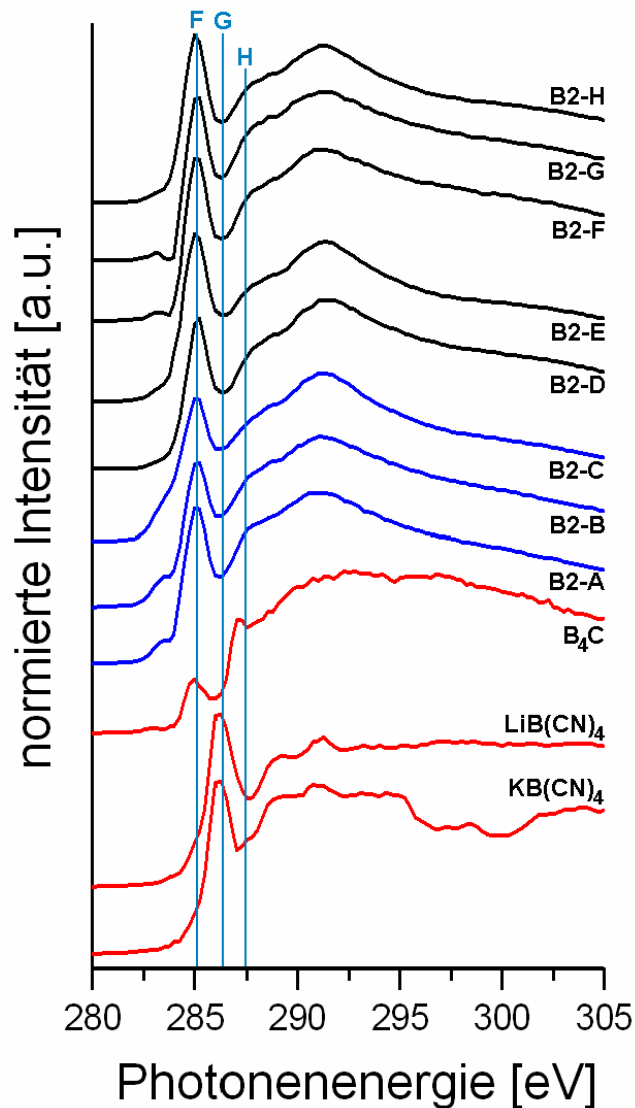


Abb. 20: C-K-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B2-A, blau), Stickstoff (B2-B, blau), kein Hilfsgas (B2-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B2-D bis B2-H, schwarz).

Signal bei 285 eV im Vergleich zum σ^* -Signal intensiver wird und somit einen Anstieg des Anteils an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff anzeigt. Der Bereich von etwa 286 eV bis etwa 290 eV lässt sich mit einer Vielzahl möglicher Bindungen interpretieren: Die relativ breite σ^* -Region zeigt Signale bei 286,5 eV („G“), bei 287,5 eV („H“) und speziell in Serie B3 bei 288,5 eV („K“). Mögliche Bindungen, die hier vorliegen können, sind die Phenol-/Carbonylgruppe (G), aliphatischer Kohlenstoff („H“) und Carboxylverbindungen („K“) [83]. Signal H kann des Weiteren das Vorhandensein von C-O- und C=O-

Bindungen andeuten. Ebenso sind C-B-Bindungen und C=N-Bindungen möglich [84]. Der Anstieg im Bereich von 287 eV bis 289 eV kann weiterhin σ^* -C-H-Bindungen zugeordnet werden [82]. Dazu können im Bereich zwischen

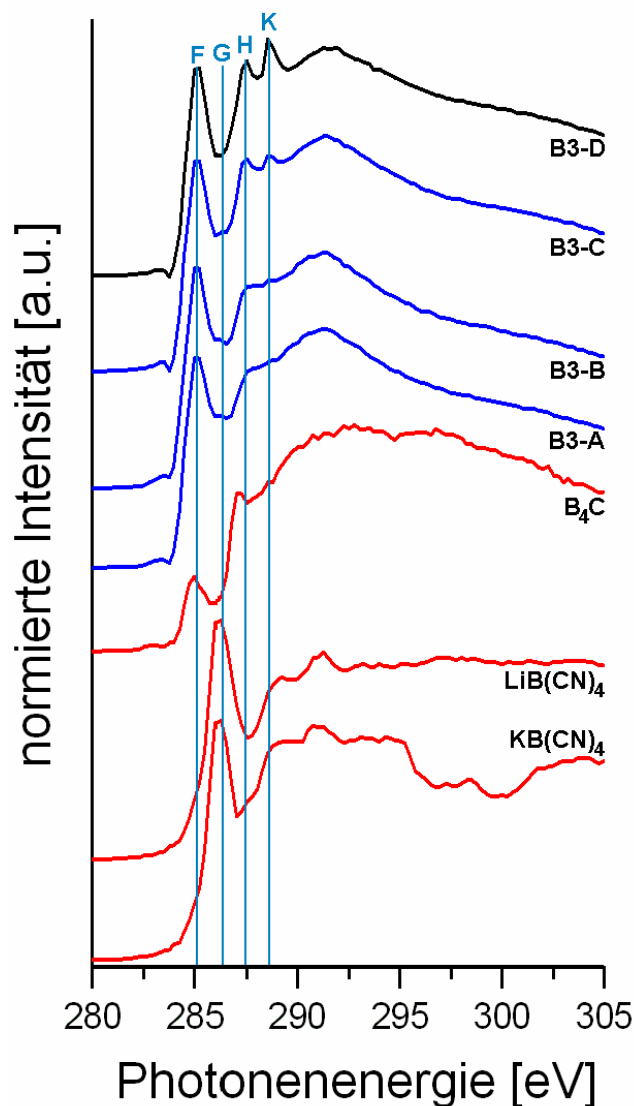


Abb. 21: C-K-Spektren der BC_xN_y -Probenreihe B3 (Ausgangssubstanz TMB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A, blau), Helium (B3-B, blau), Stickstoff (B3-C, blau) und Ammoniak (B3-D, schwarz).

287 eV und 290 eV einige Signale verborgen sein, die charakteristisch für in der Ebene der h-BN-Struktur eingelagerten Kohlenstoff [82] sind. Vereinzelt sind in den C-K-Spektren Vorkantensignale von schwacher Intensität bei etwa 283 eV zu beobachten. Dieses Signal ist graphitischem Kohlenstoff, an dem Sauerstoff gebunden ist, zuzuordnen (Chinon-Charakter) [83]. Der Vergleich mit den Tetracyanoboraten ergibt, dass sich C≡N-Bindungen bei etwa 286 eV befinden. Durch das Minimum zwischen

den Signalen bei 285 eV und 287 eV ist ein Vorhandensein der C≡N-Bindungen jedoch auch hier nicht nachzuweisen.

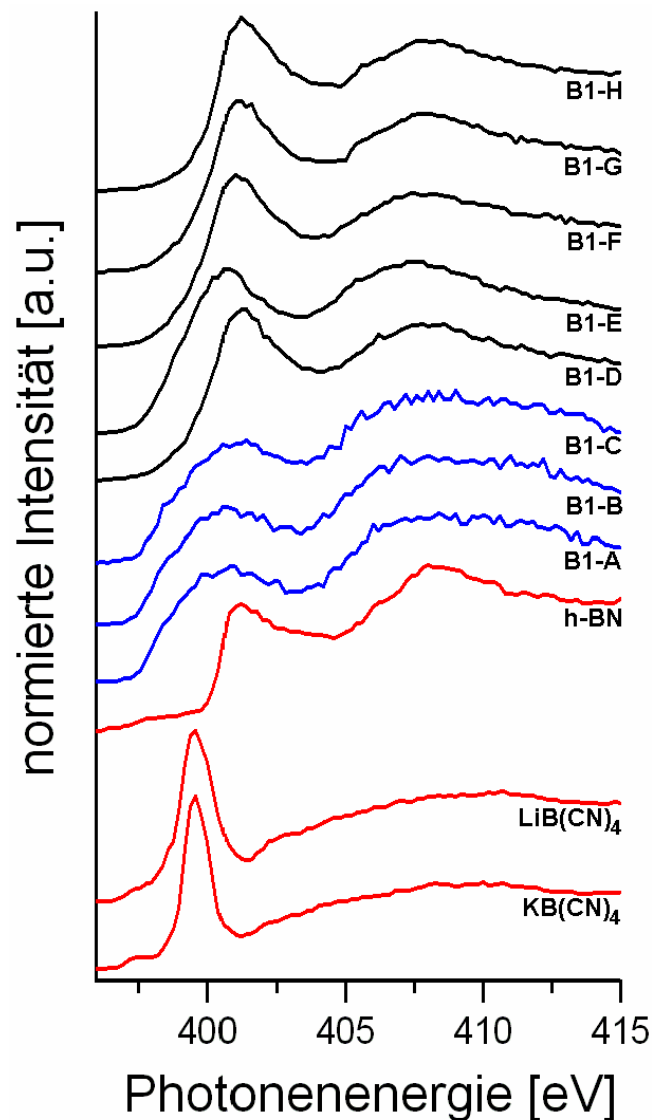


Abb. 22: N-K-Spektren der BC_xN_y-Probenserie B1 (Ausgangssubstanz TEAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B1-A, blau), Stickstoff (B1-B, blau), kein Hilfsgas (B1-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B1-D bis B1-H, schwarz).

Die N-K-Spektren der drei BC_xN_y-Serien und der Referenzmaterialien sind in den Abb. 22 bis 24 gezeigt. Zunächst müssen auch hier die Spektren der Referenzmaterialien beschrieben werden, um die Spektren der Messproben besser verstehen zu können.

Das N-K-Spektrum von h-BN zeigt dessen typische Feinstruktur auf: Bei 402 eV ist ein Signal zu sehen, dass den Übergang eines kernnahen Elektrons ins niedrigste π^* -Niveau (π^* -Resonanz) markiert [85]. Das π^* -Signal bei 402 eV lässt auf eine hexagonal

planare BN_3 -Konfiguration mit sp^2 -Hybridisierung schließen [86]. Ein weiteres Signal bei 408 eV zeigt den Übergang in ein σ^* -Niveau (σ^* -Resonanz).

Die N-K-Spektren von $\text{LiB}(\text{CN})_4$ und $\text{KB}(\text{CN})_4$ zeigen Signale bei 399 eV. Hierbei handelt es sich um die zum C-K-Spektrum korrespondierenden $\text{C}\equiv\text{N}$ -Signale.

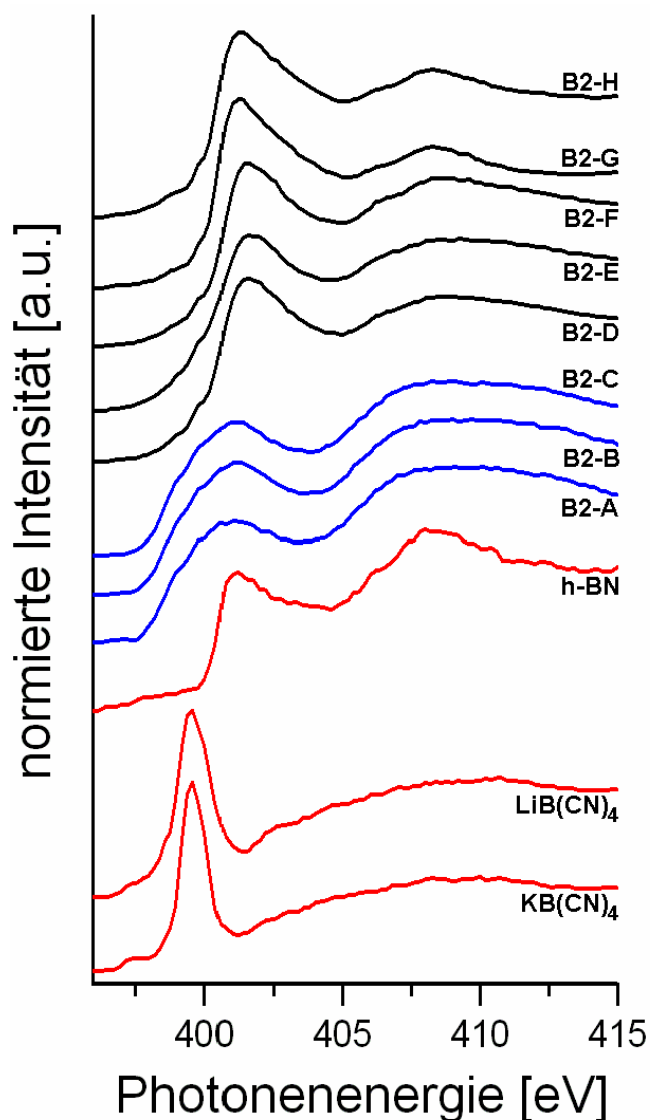


Abb. 23: N-K-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B2-A, blau), Stickstoff (B2-B, blau), kein Hilfsgas (B2-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B2-D bis B2-H, schwarz).

In den N-K-Spektren der Serien B1 und B2 fallen zwei Gruppen von Proben auf: Proben, die ohne Zusatz von Ammoniak synthetisiert wurden (Proben B1-A bis B1-C bzw. B2-A bis B2-C) und Proben, die mit Ammoniak als Hilfsgas synthetisiert wurden.

Die N-K-Spektren der Proben, die ohne Zusatz von Ammoniak produziert wurden, sind ähnlich zu denen der Referenz h-BN. Jedoch sind sowohl der π^* - als auch der σ^* -

Bereich stark verbreitert, was durch das Fehlen von Kristallinität oder der Präsenz einer amorphen Phase erklärt werden kann. Die Verbreiterung speziell im π^* -Bereich (Schulter bei 399 eV) kann eventuell durch das Vorhandensein von $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindungen erklärt werden. Hinweise auf diese $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindungen ergeben sich durch den Vergleich mit der Lage des Signals der beiden Tetracyanoborate bei 399 eV.

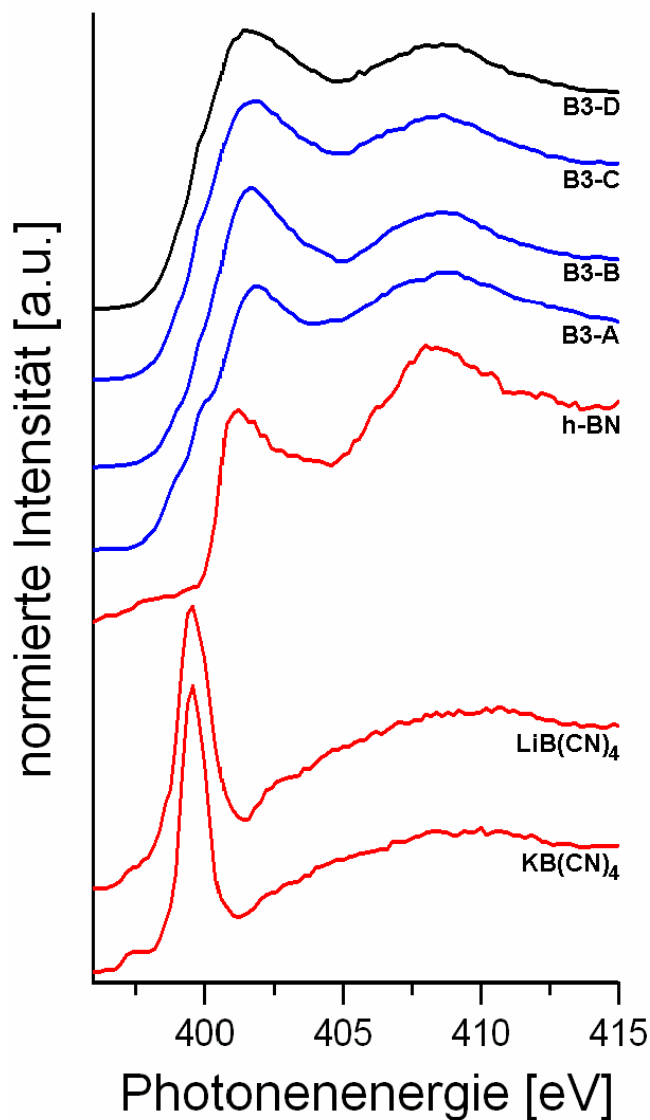


Abb. 24: N-K-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B3 (Ausgangssubstanz TMB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A, blau), Helium (B3-B, blau), Stickstoff (B3-C, blau) und Ammoniak (B3-D, schwarz).

Durch Zugabe von Ammoniak zeigen sich Unterschiede in den Spektren verglichen mit den Spektren der Proben ohne Ammoniak: Beide Bereiche werden schmaler und zeigen deutlich mehr Struktur („Peaking“). Gleiches gilt auch für die Proben der Serien B3. Das „Peaking“ kann als Anzeichen für eine höhere Kristallinität angesehen werden [73]. Jedoch sind auch bei diesen Proben beide Signalbereiche breiter als in den

Spektren für die zu vergleichenden Referenzmaterialien. Die Signale schwächerer Intensität bei niedrigen Energien unterhalb des Kantenanstiegs werden in der Literatur [87][88] beschrieben als Bindungen, die nicht nur dem Bor (N-B-Bindungen) zuzuordnen sind, sondern zusätzlich NC_x -Strukturen enthalten können. Der Vergleich mit den Tetracyanoboraten bestätigt diesen Ansatz. Zusätzlich kann eine Schulter, die bei etwa 400 eV bei mehr oder weniger allen Proben zu sehen ist, mit N-H-Bindungen in Verbindung gebracht werden [89].

4.1.2. XPS-Messungen der BC_xN_y -Proben

Die B1s-Spektren der drei Serien von Borcarbonitridproben sind in den Abb. 25 bis 27 zu sehen. Zur Beurteilung und Interpretation der Probenspektren sind gleichzeitig auch die jeweiligen Spektren für die Referenzmaterialien h-BN und B_4C (beides Bulkmaterial) eingefügt. Diese Spektren werden zum besseren Verständnis vorab erläutert. Die hierzu verwendeten Aussagen zu den Spektren der Referenzmaterialien können mit der Literatur belegt werden [89][90][91][92]. Im Gegensatz zu den korrespondierenden TXRF-NEXAFS-Spektren sind die Spektren für die Referenzmaterialien $\text{LiB}(\text{CN})_4$ und $\text{KB}(\text{CN})_4$ nicht gezeigt, da sich diese Substanzen aufgrund des Ausgasens nicht in der XPS-Analysekammer untersuchen ließen. Vorab festzustellen ist, dass sich aufgrund der natürlichen Linienbreite bestimmte Bindungen nicht mit einer einzigen Energielage erklären lassen. Vielmehr sind die Bindungen in einem gewissen Energiebereich lokalisiert. Dadurch ergeben sich Unsicherheiten von einigen Zehntel eV in beide Richtungen.

Im B1s-Spektrum der Referenz h-BN ist ein Signal mit relativ schmaler Halbwertsbreite (ca. 1 eV) zu sehen. Aufgrund der geringen Halbwertsbreite ist davon auszugehen, dass dieses Signal einer einheitlichen B-N-Bindung zugeschrieben werden kann.

Die Referenz B_4C zeigt im B1s-Spektrum ein relativ breites Signal (Halbwertsbreite ca. 2 eV), das durch verschiedenen B-B- und B-C-Bindungen interpretiert werden kann. Dies ist typisch für Substanzen mit ikosaedrischer Struktur [75][77].

Die B1s-Spektren der Messproben der beiden mit TEAB (B1) und TMAB (B2) hergestellten Serien lassen sich in drei Gruppen einteilen: Proben die ohne Zusatz von Ammoniak hergestellt wurden, Proben die bei relativ niedrigen Ammoniakpartialdrucken hergestellt wurden und Proben, die bei relativ hohen Ammoniakpartialdrucken hergestellt wurden.

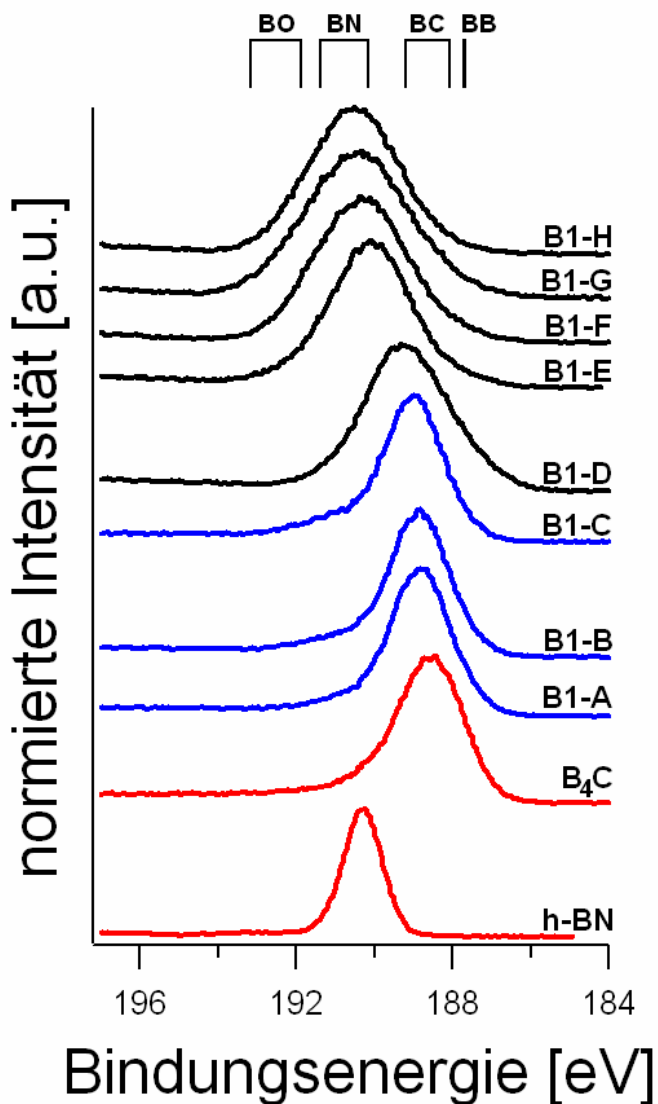


Abb. 25: B1s-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B1 (Ausgangssubstanz TEAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B1-A, blau), Stickstoff (B1-B, blau), kein Hilfsgas (B1-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B1-D bis B1-H, schwarz).

Zu den Proben ohne Ammoniakzusatz während der Synthese gehören die Proben B1-A bis B1-C und B2-A bis B2-C. Die B1s-Spektren dieser Proben sehen dem Spektrum des Referenzmaterials B_4C sehr ähnlich. Bei den Proben der Serie B1 ist eine leichte Verschiebung hin zu höheren Bindungsenergien festzustellen. Dies kann einem Defizit an Kohlenstoff zugeordnet werden. Bei beiden Serien lässt sich im Gegensatz zur Referenz an der Flanke bei höheren Bindungsenergien ein weiteres (schwaches) Signal bei etwa 193 eV ausmachen. Dieses könnte einer B-N-Bindung zugeordnet werden.

Ein Einfluss geringer Partialdrucke an Ammoniak während der Synthese macht sich in den Spektren der folgenden Proben deutlich: Bei Serie B1 zeigt die Probe B1-D durch die Einleitung von Ammoniak bei einem Partialdruck von 0,5 Pa eine Verbreiterung des

Signals und zusätzlich eine Verschiebung zu leicht höheren Bindungsenergien, so dass die Bereiche von B-B-, B-C-, B-N-Bindungen abgedeckt sind. In Serie B2 ist eine

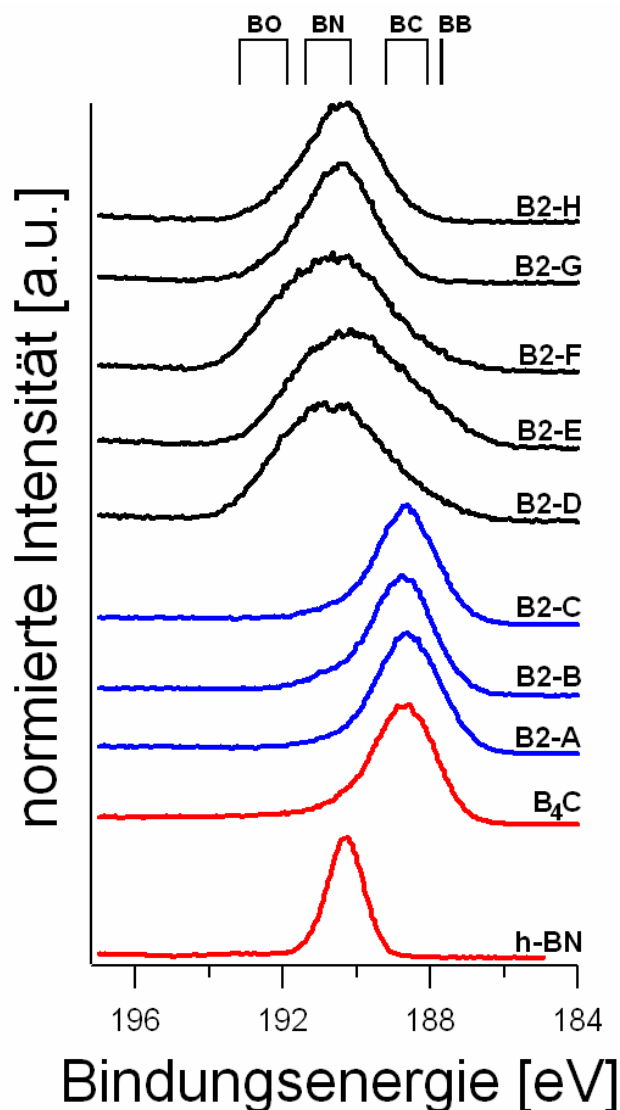


Abb. 26: B1s-Spektren der BC_xN_y-Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B2-A, blau), Stickstoff (B2-B, blau), kein Hilfsgas (B2-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B2-D bis B2-H, schwarz).

Probengruppe zu finden (B2-D bis B2-F) bei der während der Synthese Ammoniakpartialdrucke von 0,5 Pa bis 1,3 Pa eingesetzt wurde. Deren B1s-Spektren zeigen relativ breite Signale, die die Bereiche von B-B-, B-C-, B-N- und B-O-Bindungen abdecken. Das Zentrum dieser Signale variiert innerhalb eines eV. Dies ist dadurch zu erklären, dass in den Signalen verschiedene Anteile der o.g. Bindungen vorherrschen.

Bei Zugabe von höheren Partialdrucken an Ammoniak bis zu 2 Pa verschieben sich in Serie B1 die Signale deutlich in Richtung der Lage des Signals des h-BN (Proben B1-E bis B1-H). Die Verbreiterung an beiden Flanken kann durch Anteile an B-C- (niedrigere

Bindungsenergieseite) und an B-O-Bindungen (höhere Bindungsenergieseite) erklärt werden. Die Proben B2-G und B2-H wurden hergestellt unter Zusatz von Ammoniak

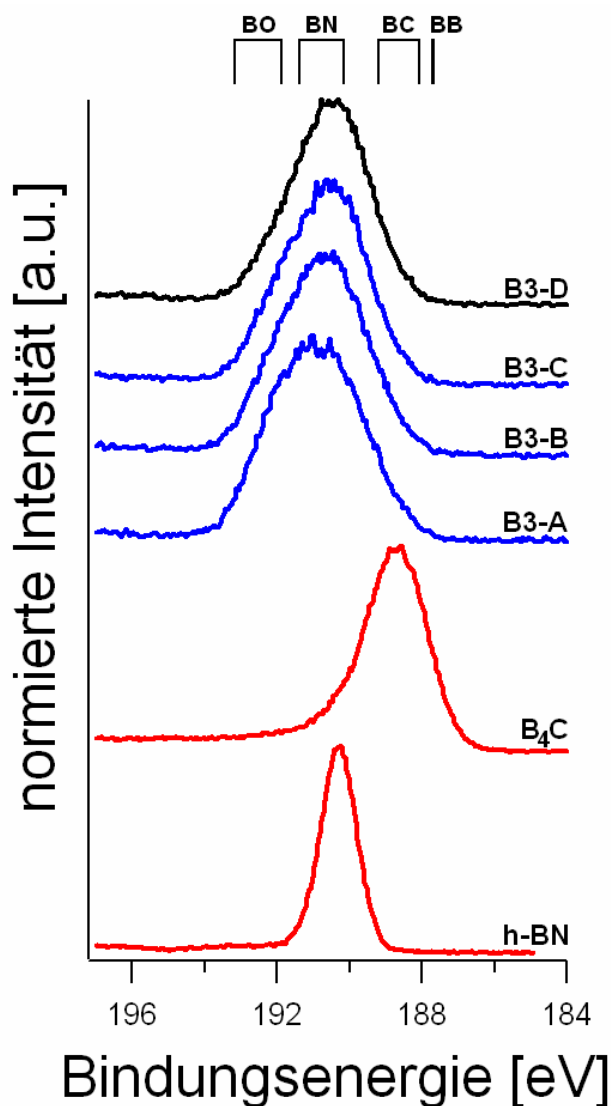


Abb. 27: B1s-Spektren der BC_xN_y-Probenserie B3 (Ausgangssubstanz TMB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A, blau), Helium (B3-B, blau), Stickstoff (B3-C, blau) und Ammoniak (B3-D, schwarz).

bei Partialdrucken von 1,7 Pa und 2,1 Pa. Die B1s-Spektren der Proben B2-G und B2-H zeigen breite Signale bei 191 eV. Verglichen mit den B1s-Spektren der Proben B2-D bis B2-F sind diese Peaks deutlich schmäler. Die Bereiche von B-C-, B-N- und B-O-Bindungen werden zwar ebenfalls abgedeckt, jedoch sind die Anteile an beiden Flanken geringer als bei den Proben B2-D bis B2-F, so dass der Anteil an B-N-Bindungen größer erscheint.

Die B1s-Spektren der dritten Serie B3 entsprechen im Wesentlichen den Proben mit hohem Ammoniakzusatz, weisen aber eine erhöhte Tendenz zu B-O-Bindungen auf, wie an den hochenergetischen Flanken der Signalen zu erkennen ist.

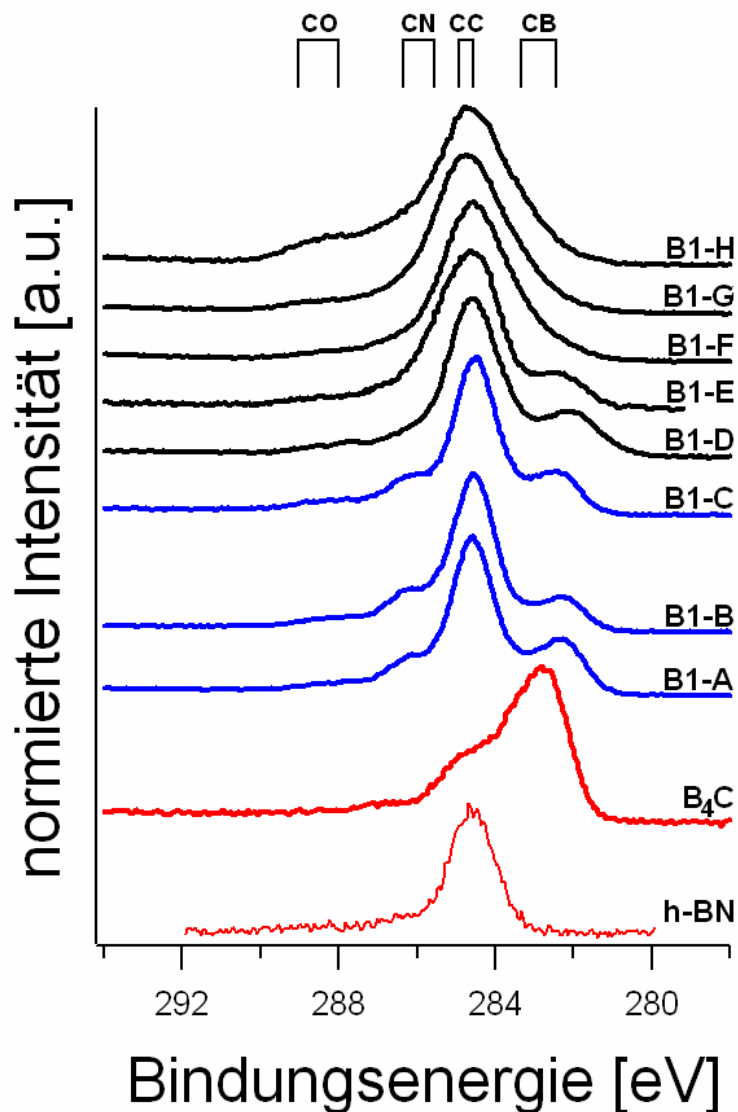


Abb. 28: C1s-Spektren der BC_xN_y-Probenserie B1 (Ausgangssubstanz TEAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B1-A, blau), Stickstoff (B1-B, blau), kein Hilfsgas (B1-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B1-D bis B1-H, schwarz).

In den Abb. 28 bis 30 sind die C1s-Spektren der drei Serien von Borcarbonitridproben zu sehen. Zusätzlich sind zur Beurteilung und Interpretation der Probenspektren die jeweiligen Spektren für die Referenzmaterialien h-BN und B₄C eingefügt.

Das C1s-Spektrum von h-BN zeigt bei 284,5 eV ein Signal von niedriger Intensität, obwohl in der Probe kein Kohlenstoff vorhanden sein sollte. Dieses Signal kann entweder Graphit oder C-H-Bindungen zugeordnet werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche mit Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffen kontaminiert ist.

Im C1s-Spektrum zeigt das B₄C zwei Signale. Das Signal niedrigerer Intensität liegt bei 284,5 eV. Ebenso wie im Fall des h-BN kann dieses mit der Anwesenheit von

graphitischem Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffbindungen erklärt werden. Das höhere Signal bei 283 eV ist einer C-B-Bindung im B_4C -Referenzmaterial zuzuordnen.

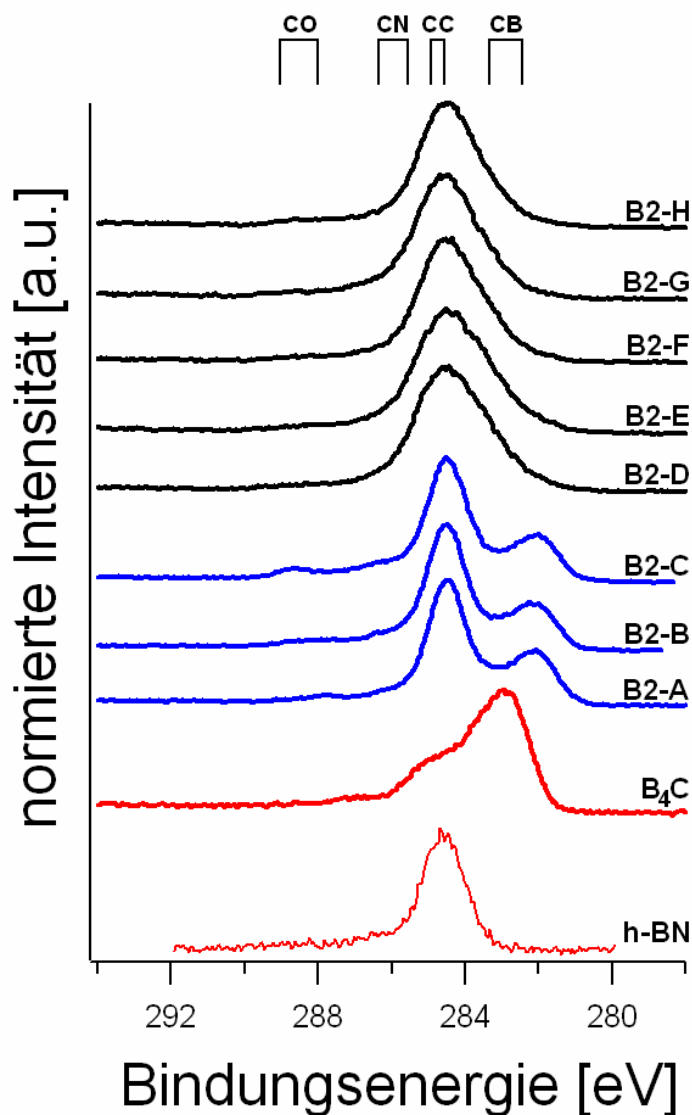


Abb. 29: C1s-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B2-A, blau), Stickstoff (B2-B, blau), kein Hilfsgas (B2-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B2-D bis B2-H, schwarz).

Die C1s-Spektren aller Messproben zeigen ein dominierendes Signal bei 284,5 eV. Aus dem Spektrum der Referenz h-BN ist bekannt, dass es sich hierbei um graphitischen Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffbindungen handelt. Weiterhin ist bei vielen Proben ein Signal bei 282 eV auszumachen. Verglichen mit dem B_4C ist festzustellen, dass die Lage dieses Signals nicht mit der C-B-Bindung des B_4C übereinstimmt. Da sich dieses Signal aber in der Nähe des entsprechenden C-B-Signals des B_4C befindet, kann dieses als C-B-Bindung interpretiert werden, jedoch nicht als das einer B_4C -Bindung. Ursache dafür müsste sein, dass im Vergleich zum

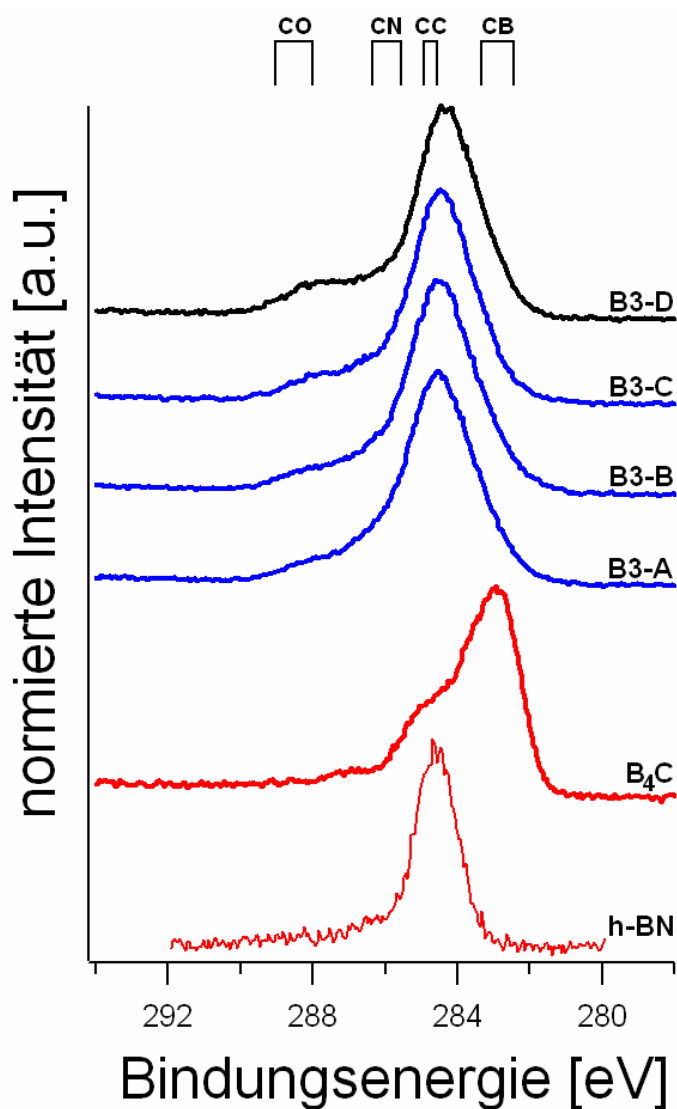


Abb. 30: C1s-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B3 (Ausgangssubstanz TMB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A, blau), Helium (B3-B, blau), Stickstoff (B3-C, blau) und Ammoniak (B3-D, schwarz).

B_4C mehr Kohlenstoffatome an das Bor gebunden sind und sich daher dieses Signal zu niedrigeren Bindungsenergien verschiebt. Das Signal bei 282 eV tritt hauptsächlich für Proben auf, die ohne Ammoniakzusatz bzw. mit wenig Ammoniakzusatz synthetisiert wurden (Proben B1-A bis B1-E sowie B2-A bis B2-C), sowie für die Proben der Serie B3. Aufgrund der breiten Signale der Proben mit Ammoniakzusatz ist davon auszugehen, dass sich auch Anteile von C-B-Bindungen in diesen Proben befinden. Vereinzelt sind Schultern an den hochenergetischen Flanken der Signale bei etwa 286 eV zu erkennen. Diese Schultern können C-N-Bindungen zugeordnet werden. Vor allem bei Proben mit hohem Ammoniakpartialdruck bei der Synthese, aber auch bei anderen Proben tauchen weitere Schultern bei 288 eV auf, die als C-O-Bindungen interpretiert werden können.

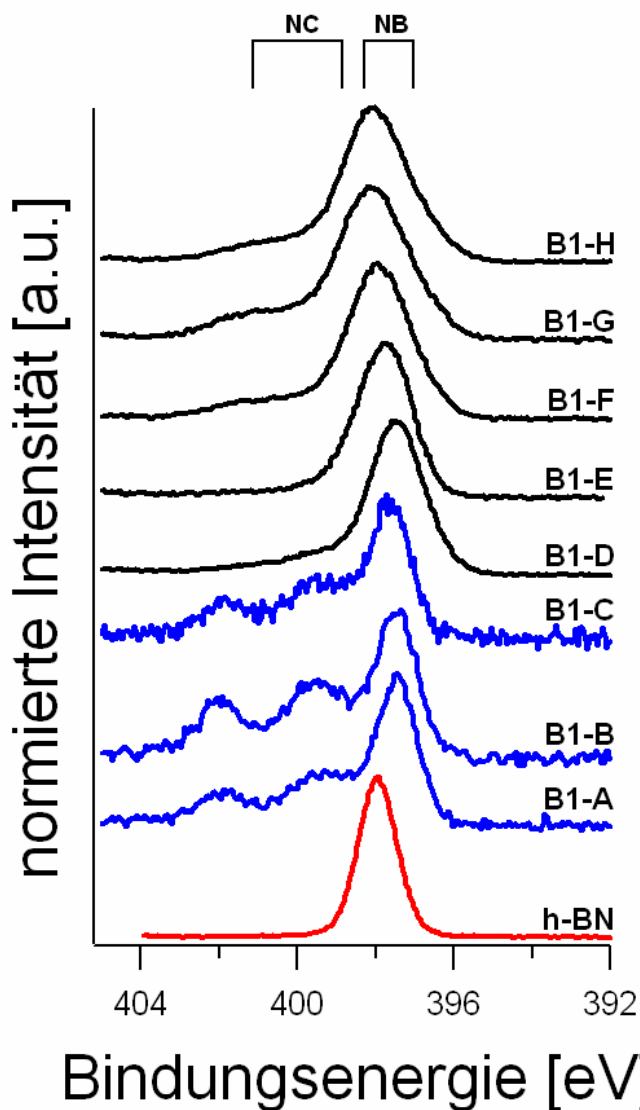


Abb. 31: N1s-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B1 (Ausgangssubstanz TEAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B1-A, blau), Stickstoff (B1-B, blau), kein Hilfsgas (B1-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B1-D bis B1-H, schwarz).

Die Abb. 31 bis 33 zeigen die N1s-Spektren der drei Borcarbonitrid-Serien. Zusätzlich sind zur Beurteilung und Interpretation der Probenspektren die jeweiligen Spektren für da Referenzmaterial h-BN eingefügt.

Das h-BN zeigt im N1s-Spektrum ein Signal mit geringer Halbwertsbreite. In Analogie zum B1s-Spektrum kann man hier wieder von einer einheitlichen B-N-Bindung ausgehen.

In den N1s-Spektren der Proben der Serie B1, die mit TEAB als Ausgangssubstanz hergestellt wurde, ist das intensivste Signal bei 397 eV in allen Probenspektren zu finden. Die entsprechende N-B-Bindung ist bei den Proben ohne Ammoniak jedoch nur schwach ausgeprägt. Im Vergleich zum Referenzmaterial h-BN ist das Signal leicht zu

niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Eine Verschiebung dieser Energielage durch Aufladungseffekte kann in diesem Fall ausgeschlossen werden: Würde sich die Probe aufladen, wäre nicht nur dieses Signal verschoben, sondern auch das Signal für

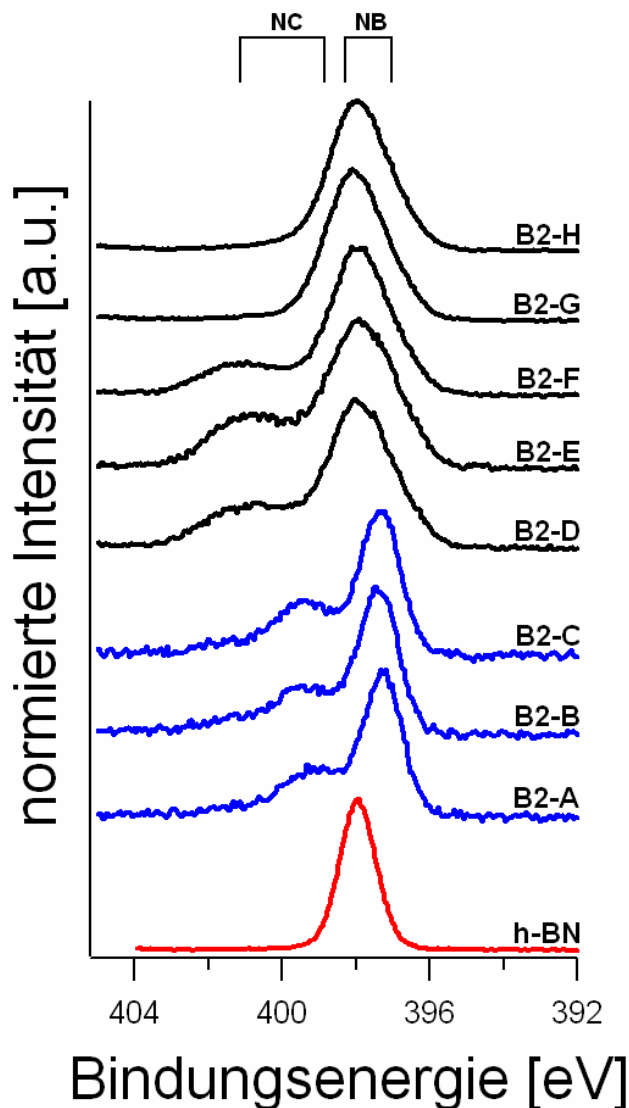


Abb. 32: N1s-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfgase: Helium (B2-A, blau), Stickstoff (B2-B, blau), kein Hilfgas (B2-C, blau) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B2-D bis B2-H, schwarz).

den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff bei 284,5 eV im C1s-Spektrum und das B-C-Signal im B1s-Spektrum. Die Verschiebung kann vielmehr damit erklärt werden, dass in den vorliegenden Proben ein Überschuss an Bor im Vergleich zum h-BN vorhanden ist [92]. Zusätzlich sind N-C-Bindungen bei 400 eV (sp^2) und 402 eV (sp^3) zu erkennen, wobei letztere auch einer N-O-Bindung entsprechen kann [54]. Mit ansteigendem Partialdruck von Ammoniak verschiebt sich das N-B-Signal weiter in Richtung der N-B-Bindungen im Referenzmaterial h-BN, zusätzlich ist eine Verbreiterung festzustellen und der Anteil an N-C-Bindungen nimmt ab. Ein ähnlicher Trend lässt sich auch in den N1s-Spektren

der Serie B2 erkennen. Allerdings bildet sich mit Zugabe von Ammoniak während der Synthese ein Signal bei 401 eV aus, dass den Bereich der N-C(sp²)-

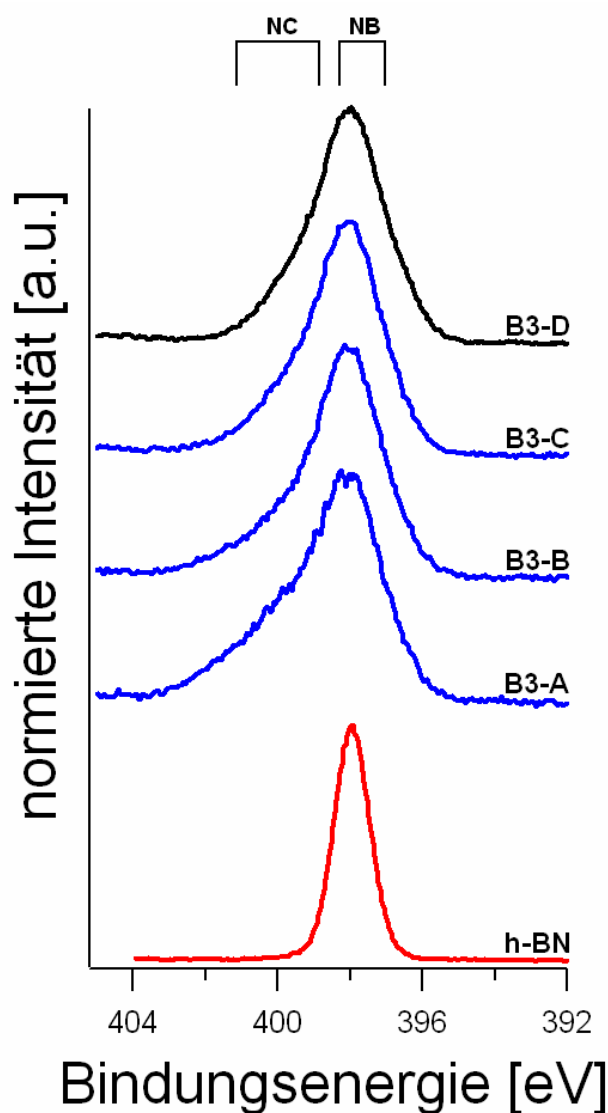


Abb. 33: C1s-Spektren der BC_xN_y-Probenserie B3 (Ausgangssubstanz TMB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A, blau), Helium (B3-B, blau), Stickstoff (B3-C, blau) und Ammoniak (B3-D, schwarz).

Bindung und der N-C(sp³)-/N-O-Bindungen flankiert. Weiterhin sind in diesem Energiebereich N-N- und N-B-Bindungen möglich. Mit weiterer Zunahme des Ammoniakpartialdrucks verschwindet dieses Signal. In Serie B3 ist ein breites Signal mit Lage des Maximums bei 398 eV zu erkennen, welches entsprechend der Lage der h-BN-Referenz, B-N-Bindungen zugeordnet werden kann. Weiterhin scheint sich bei hohen Bindungsenergien noch ein weiteres Signal unter den N-B-Bindungen zu befinden, die den N-C(sp²)- und N-C(sp³)-/N-O-Bindungen bei 400 eV und 402 eV zugeordnet werden können.

4.1.3. Elementaranalyse der BC_xN_y -Proben mittels XPS und ESMA

Bei der Elementarbestimmung mittels XPS besteht das Problem, dass sich die Proben während der Messung aufladen. Diese Aufladungen verbreitern und/oder verschieben die einzelnen Signale, so dass nicht genau bestimmt werden kann, wie „breit“ ein Signal einer bestimmten Bindung tatsächlich ist und inwieweit sich ein Signal einer Bindung mit dem Signal einer anderen Bindung überlagert (Beispiel: B-C- und C-C-Bindungen in den $C1s$ -Spektren, siehe Abb. 28 bis 30). Aus diesem Grund wurden die Spektren nicht angefittet und einzelne Bindungen getrennt betrachtet, sondern nur die einzelnen Elemente ungeachtet der Bindungen, die sie eingehen, ausgewertet. Es sollte des Weiteren erwähnt werden, dass eine zusätzliche Fehlerquelle durch die Normierung auf 100 % gegeben ist, da beispielsweise eine Verringerung der Konzentration von Element A automatisch zu einer Erhöhung der Konzentration von Element B führt. Des Weiteren kann es durch Rundung zu einer Abweichung der Summe von 100 % kommen.

In Tab. 9 sind die Ergebnisse der XPS-Analyse für die Proben der Serie B1 (Ausgangsmaterial TEAB) zusammengestellt. Für h-BN wurde im Rahmen der Messunsicherheit die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Verbindung erhalten. Eine leichte Verunreinigung durch an der Oberfläche adsorbierten Kohlenstoff ist

Probe	B / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
h-BN	44	9	47	
B_4C	65	26	4	5
B1-A	32	51	5	12
B1-B	23	58	5	14
B1-C	26	54	5	14
B1-D	34	38	16	12
B1-E	32	35	20	13
B1-F	26	39	15	20
B1-G	27	36	15	22
B1-H	26	29	20	25

Tab. 9: Elementaranalyse (XPS) der BC_xN_y -Probenserie B1 (Ausgangssubstanz TEAB) sowie der Referenzmaterialien. Zugeführte Hilfsgase: Helium (B1-A), Stickstoff (B1-B), kein Hilfsgas (B1-C) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B1-D bis B1-H).

erkennbar. Für B_4C werden Werte erhalten, die nicht der theoretischen Zusammensetzung dieses Materials entsprechen. Da die Spektren zur Bewertung nicht angefittet wurden, ist dies wahrscheinlich auf die Kohlenstoffverunreinigung an der Oberfläche zurückzuführen.

Bei den Messproben ergibt die Bestimmung für das Bor innerhalb der Messunsicherheiten eine konstante Zusammensetzung. Ebenso ist eine annähernd konstante Zusammensetzung für die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff erreicht. Auffallend dagegen ist der Anteil an Sauerstoff, der mit zunehmendem Partialdruck von Ammoniak ansteigt.

Die Elementanteile für die gesamte Schicht wurden in Nowosibirsk mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) bestimmt. Ein Vergleich ist sinnvoll, da die Analyse mittels XPS nur die Oberfläche der Proben (5-10 nm) erfasst. Durch die Messung mittels ESMA werden Ergebnisse erhalten, die die Zusammensetzung im Inneren der Schicht aufzeigen. Ähnlich wie bei der XPS-Analyse können auch bei der

Probe	B / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
B1-A	36	45	18	1
B1-B	36	45	19	1
B1-C	37	45	18	1
B1-D	35	20	44	1
B1-E	33	18	48	1
B1-F	31	15	53	2
B1-G	keine Angabe möglich			
B1-H	32	14	52	3

Tab. 10: Elementaranalyse (ESMA) der BC_xN_y -Probenserie B1 (Ausgangssubstanz TEAB). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B1-A), Stickstoff (B1-B), kein Hilfsgas (B1-C) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B1-D bis B1-H).

ESMA die Ergebnisse nur element- und nicht bindungsspezifisch angegeben werden. Es wurde eine Messunsicherheit von etwa 10-20 % angegeben. Tab. 10 zeigt die Ergebnisse aus der ESMA für die Proben der Serie B1.

Für die Proben ohne Ammoniakzusatz (B1-A bis B1-C) sind im Rahmen der Messunsicherheiten konstante Zusammensetzungen der Elemente Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu erkennen. Die Verhältnisse von B:C:N liegen bei etwa 2:3:1. Mit Zusatz von Ammoniak verändern sich die verschiedenen Mengenanteile, so dass sich ein Verhältnis B:C:N von etwa 2:1:3 ausbildet (Proben B1-D bis B1-F). Eine

weitere Erhöhung des Ammoniakpartialdrucks während der Synthese führt zu einem B:C:N-Verhältnis von etwa 2:1:3,5. Des Weiteren ist durch Zugabe von Ammoniak ein Anstieg des Sauerstoffgehalts in den Proben zu verzeichnen.

Die Tab. 11 zeigt das Ergebnis der Elementarbestimmung mittels XPS für die Proben der Serie B2, die mithilfe der Ausgangssubstanz TMAB hergestellt wurden. Aus der Elementaranalyse lassen sich den Proben verschiedene Verbindungen zuordnen. Die Gruppe ohne Ammoniak (B2-A bis B2-C) bildet Verbindungen der Art B_xC_y mit verschiedenen Anteilen der jeweiligen Elemente aus. Die Proben mit wenig Ammoniak (B2-D bis B2-F) weisen Mengenverhältnisse von B:C:N=2:2:1 auf, womit unter den experimentellen Herstellungsbedingungen eine stabile Verbindung B_2C_2N anzugeben ist. Für die Proben B2-G und B2-H lassen sich die Mengenverhältnisse in diesem Fall mit B:C:N=1:1:1 angeben, womit die Verbindung BCN postuliert werden kann.

Probe	B / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
h-BN	44	9	47	
B_4C	65	26	4	5
B2-A	40	45	7	9
B2-B	32	49	7	12
B2-C	31	50	7	12
B2-D	31	29	13	27
B2-E	32	30	13	24
B2-F	30	30	14	26
B2-G	32	24	28	17
B2-H	29	28	26	17

Tab. 11: Elementaranalyse (XPS) der BC_xN_y -Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) sowie der Referenzmaterialien. Zugeführte Hilfsgase: Helium (B2-A), Stickstoff (B2-B), kein Hilfsgas (B2-C) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B2-D bis B2-H).

Als Ergebnis aus der ESMA sind folgende Tendenzen für das Innere der Proben der Serie B2 festzustellen (Tab. 12): Die Proben ohne Ammoniak (B2-A bis B2-C) weisen einen hohen Kohlenstoffanteil von etwa 40 % auf. Der Stickstoffgehalt liegt bei etwa 20 %, während der Borgehalt etwa bei 34-40% liegt. Somit kann ein Verhältnis von B:C:N≈2:2:1 angegeben werden. Ein erhöhter Sauerstoffanteil ist der Probe, bei der Stickstoff als Hilfsgas eingesetzt wurde (Probe B2-B), zu verzeichnen. Die Proben mit wenig Ammoniak (Proben B2-D bis B2-F) zeigen einen hohen Stickstoffanteil von 50-55% auf. Dagegen erscheint der Kohlenstoffgehalt mit etwa 7-11% relativ niedrig. Der

Borgehalt bleibt im Vergleich zu den Proben ohne Ammoniak relativ konstant bei etwa 35 % - jedoch weist Probe B2-E etwa 42 % Boranteil auf. Des Weiteren ist eine leichte Sauerstoffverunreinigung festzustellen. Das Verhältnis von B:C:N kann mit etwa (3-4):1:5 angegeben werden. Die Proben B2-G und B2-H weisen etwa 30 % Bor und etwa

Probe	B / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
B2-A	39	40	19	1
B2-B	34	41	21	4
B2-C	34	42	22	2
B2-D	34	11	53	2
B2-E	42	7	50	1
B2-F	36	9	55	<1
B2-G	31	10	35	24
B2-H	30	8	39	23

Tab. 12: Elementaranalyse (ESMA) der BC_xN_y -Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B2-A), Stickstoff (B2-B), kein Hilfsgas (B2-C) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (B2-D bis B2-H).

35-39 % Stickstoff auf. Der Anteil von Kohlenstoff liegt unter 10 %. Die Verhältnisse von B:C:N können in dem Fall mit etwa 3:1:4 angegeben werden. Jedoch ist ersichtlich, dass die Proben mit etwa 25 % Sauerstoff verunreinigt sind, was wahrscheinlich auf den Zusatz von Ammoniak zurückzuführen ist.

Probe	B / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
h-BN	44	9	47	
B ₄ C	65	26	4	5
B3-A	22	35	16	27
B3-B	23	34	18	24
B3-C	24	31	22	22
B3-D	26	27	26	22

Tab. 13: Elementaranalyse (XPS) der BC_xN_y -Probenserie B3 (Ausgangssubstanz TMB) sowie der Referenzmaterialien. Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A), Helium (B3-B), Stickstoff (B3-C) und Ammoniak (B3-D).

Tab. 13 zeigt das Ergebnis der Elementarbestimmung mittels XPS der Serie B3 (Ausgangsmaterial TMB). In den Proben ist innerhalb der Unsicherheiten ein nahezu konstanter Gehalt an Bor gegeben. Deutlich ist ein ansteigender Gehalt beim Stickstoff

zu verzeichnen. Bei den Proben ohne Stickstoffzusatz liegt der Stickstoffgehalt bei etwa 17 %; durch Zugabe von stickstoffhaltigen Synthesegase steigt er bis auf 26 % an. Durch den Anstieg des Stickstoffgehalts ist dafür ein sinkender Kohlenstoffgehalt ersichtlich. Ein konstanter Gehalt an Sauerstoff von um die 25 % ist bei allen Proben festzustellen, was sich durch das schlechte Vakuum während der Synthese erklären lässt. Für die Proben B3-A bis B3-C lässt sich ein Verhältnis B:C:N von etwa 2:3:2 und für die Probe B3-D ein Verhältnis B:C:N \approx 1:1:1 angeben.

Probe	B / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
B3-A	29	24	41	6
B3-B	32	21	41	6
B3-C	31	16	46	7
B3-D	36	11	46	8

Tab. 14: Elementaranalyse (ESMA) der BC_xN_y -Probenserie B3 (Ausgangssubstanz TMB). Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A), Helium (B3-B), Stickstoff (B3-C) und Ammoniak (B3-D).

Durch die ESMA ist ein nahezu konstanter Anteil an Bor in den vier Proben der Serie B3 (Tab. 14) festzustellen. Ein leichter Anstieg des Anteils an Stickstoff ist mit Zusatz von stickstoffhaltigen Hilfsgasen zu verzeichnen: Der Anteil steigt von etwa 41 % bei Verwendung stickstofffreier Hilfsgase auf etwa 46 % bei Verwendung der stickstoffhaltigen Hilfsgase an. Weiterhin ist in der Reihenfolge von B3-A bis B3-D ein Rückgang von Kohlenstoff von etwa 24% auf etwa 11 % zu verzeichnen. Als Mengenverhältnisse B:C:N kann für die beiden Proben B3-A und B3-B etwa 3:2:4, für die Probe B3-C etwa 2:1:3 und für die Probe B3-D etwa 3:1:4 angegeben werden. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Proben mit etwa 6-7 % Sauerstoff verunreinigt sind.

In Abb. 34 ist das ternäre Diagramm B:C:N gezeigt, in dem die elementaren Zusammensetzungen der verschiedenen Proben, die mittels ESMA erhalten wurden, markiert sind. Die Werte, die mittels XPS erhalten wurden, konnten aufgrund des hohen Sauerstoffanteils der Proben an der Oberfläche nicht verwendet werden. Sauerstoff in großen Mengen würde eine vierte Komponente darstellen, wodurch eine Darstellung im ternären Diagramm nicht möglich ist. Aus diesem Grund mussten Werte verwendet werden, bei denen die vierte Komponente vernachlässigbar ist. Dies war nur bei den Ergebnissen für den Bulk, die mittels ESMA erhalten wurden, der Fall. Allerdings konnten nicht alle Proben verwendet werden, da einige Proben eine auch hier höhere Sauerstoffverunreinigung aufwiesen (Proben B2-G und B2-H) bzw. kein Ergebnis angegeben werden konnte (Probe B1-G).

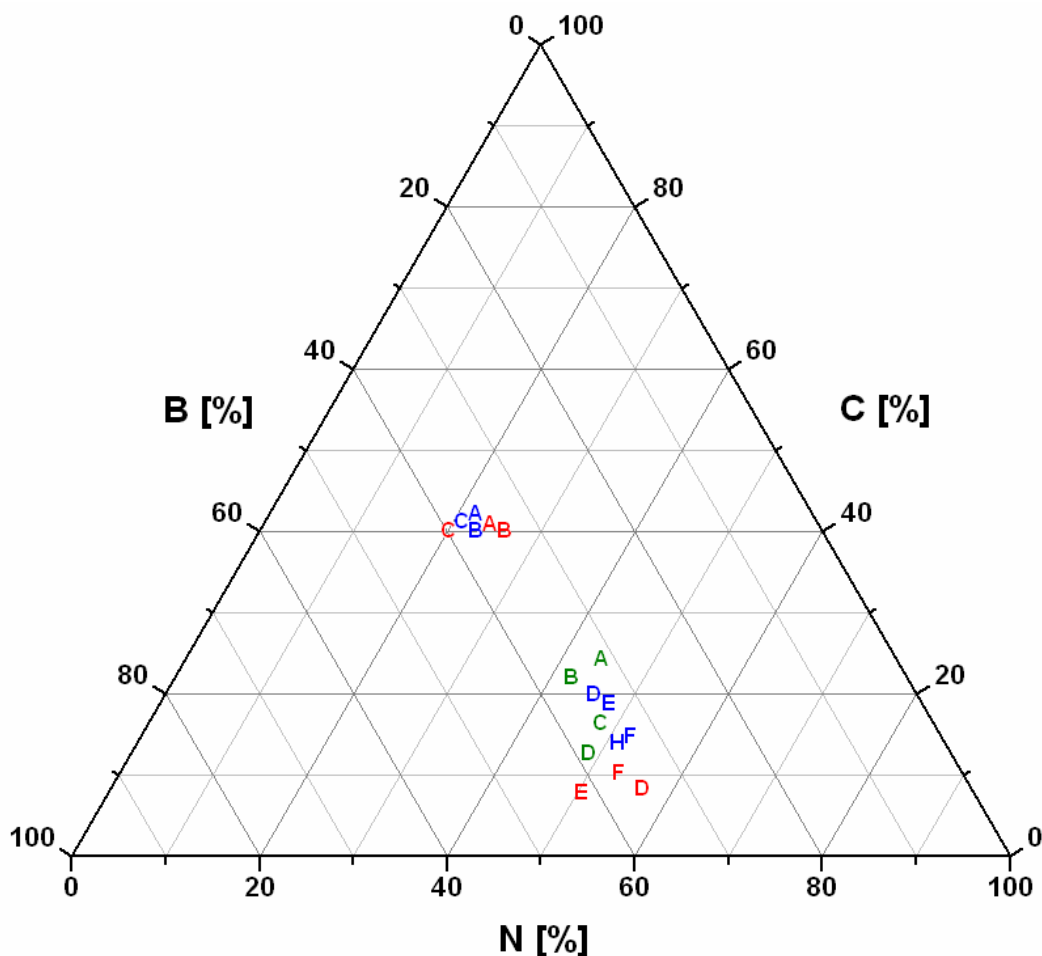


Abb. 34: Ternäres Diagramm B:C:N mit eingezeichneten Werten aus der ESMA. Blau: Proben mit Ausgangssubstanz TEAB. Zugeführte Hilfsgase: Helium (A), Stickstoff (B), kein Hilfsgas (C) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (D bis F, H). Rot: Proben mit Ausgangssubstanz TMAB. Zugeführte Hilfsgase: Helium (A), Stickstoff (B), kein Hilfsgas (C) und verschiedene Partialdrucke an Ammoniak (D bis F). Grün: Proben mit Ausgangssubstanz TMB. Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (A), Helium (B), Stickstoff (C) und Ammoniak (D).

Im ternären Phasendiagramm sind zwei Probengruppen zu erkennen. Eine Gruppe besteht aus den Proben B1-A bis B1-C (Ausgangssubstanz TEAB) und B2-A bis B2-C (Ausgangssubstanz TMAB), denen bei der Synthese kein Ammoniak zugeführt wurde. Bei diesen Proben ist ein B-C-Charakter mit einem Anteil von etwa 20 % Stickstoff zu erkennen.

Die andere Gruppe an Proben besteht aus den Proben B1-D bis B1-F und B1-H (Ausgangssubstanz TEAB) sowie den Proben B2-D bis B2-F (Ausgangssubstanz TMAB), die alle mit Zusatz von Ammoniak hergestellt wurden, und den Proben B3-A bis B3-D (Ausgangssubstanz TMB). Diese Proben zeigen eine Zusammensetzung auf, die eher dem BN ähnlich ist und etwa 10-25 % Kohlenstoff ausweist.

Somit ergibt sich für die Proben, die ohne Ammoniak aus den Boranverbindungen TEAB und TMAB synthetisiert wurden eine eher carbidische Verbindung, während die Proben, die mit Ammoniak aus den Ausgangssubstanzen TEAB und TMAB hergestellt wurden, eher nitridisch sind. Letzteres gilt auch für die Proben, die mittels der Ausgangssubstanz TMB hergestellt wurden.

4.2. Siliziumcarbonitrid (SiC_xN_y)

4.2.1. TXRF-NEXAFS-Messungen der SiC_xN_y -Proben

In den Abb. 35 bis 37 sind die Si-K-Spektren der drei SiC_xN_y -Probenserien zu sehen. Des Weiteren sind zu Vergleichszwecken die Spektren der Referenzmaterialien SiO_2 , Si_3N_4 und SiC eingefügt. Um die Spektren der Proben mit denen der Referenzmaterialien vergleichen zu können, müssen zunächst die Spektren der Referenzmaterialien betrachtet werden.

SiO_2 wurde als Referenzmaterial verwendet, um Oxidation an der Oberfläche bei der Auswertung berücksichtigen zu können. Im Si-K-Spektrum ist ein Signal bei 1847 eV zu sehen, das typisch für amorphes SiO_2 ($\alpha\text{-SiO}_2$) ist, bei dem ein Siliziumatom von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben ist [93][94]. Zusätzlich ist ein kleineres Signal bei etwa 1840 eV zu sehen. Hierbei handelt es sich um eine Si-O-Bindung, bei der das Siliziumatom den Oxidationszustand Si^+ aufweist und von drei Silizium- und einem Sauerstoffatom umgeben ist [94]. Aufgrund der geringen Intensität ist darauf zu schließen, dass diese Bindung nur an der Oberfläche (eventuell einige Monolagen) vorliegt.

Si_3N_4 bildet ein Netzwerk aus planaren NSi_3 - [32] und tetraedrisch angeordneten SiN_4 -Strukturen. Für das Si_3N_4 stimmt das Si-K-Spektrum von der Kantenlage her mit der Literatur überein [93], jedoch mit der Einschränkung, dass die Feinstruktur weniger stark ausgeprägt ist. Dies kann damit zusammenhängen, dass im vorliegenden Fall unter relativ kleinen Einfallswinkeln angeregt wurde. Bei Messungen, in denen die Anregung unter variierenden Einfallswinkeln stattfindet, man spricht in dem Fall von polarisationsabhängigen Messungen, zeigte sich für verschiedene Materialien außerhalb dieser Arbeit eine Abhängigkeit des Einfallswinkels auf die Feinstruktur in den Spektren: Je nach Einfallswinkel der anregenden Strahlung war die Feinstruktur mehr oder weniger stark ausgeprägt [95][96][97][98][99]. Von daher ist anzunehmen, dass der bei den hier vorgestellten Messungen verwendete kleine Einfallswinkel

ebenfalls einen Einfluss auf die Messungen ausübt und sich dieser Einfluss auf die Feinstruktur auswirkt.

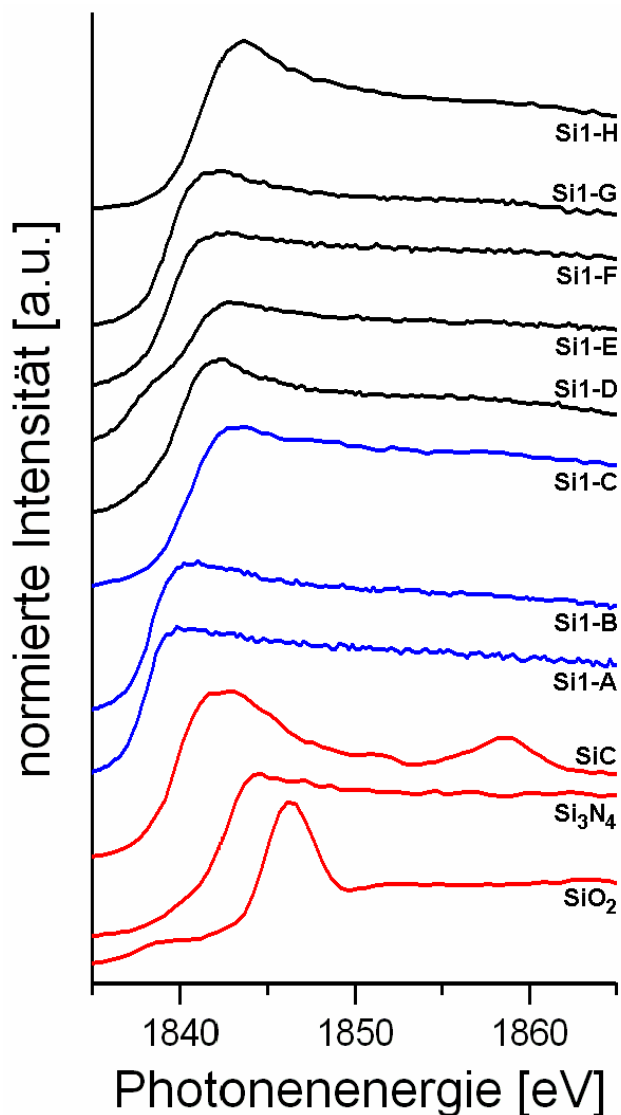


Abb. 35: Si-K-Spektren der SiC,N_y-Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600 °C (Si1-C). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500 °C (Si1-G) und 600 °C (Si1-H).

Im Si-K-Spektrum zeigt das SiC die erwartete Struktur [100]. Einschränkend muss hierbei angegeben werden, dass das Maximum bei etwa 1842 eV im Vergleich zu Literaturangaben um ca. 3 eV zu niedrigeren Energien verschoben ist [100]. Der Unterschied von etwa 3 eV ist damit zu begründen, dass sich dieses Signal aufgrund des geringen Einfallswinkels verschoben hat [101], eventuell handelt es sich um einen Oberflächeneffekt. Die Lagen der beiden kleineren Signale bei etwa 1859 und 1852 stimmen mit denen der Literatur überein. [100].

Allen Messproben ist gemein, dass sie in den Si-K-Spektren Ähnlichkeiten zum Referenzmaterial Si_3N_4 aufweisen. Bei den Proben Si1-A und Si1-B fällt weiterhin auf, dass die Kante im Vergleich zum Si_3N_4 um ca. 6 eV zu niedrigeren Energien verschoben ist. Eine nur um 2 eV zu niedrigeren Energien verschobene Struktur zeigt dagegen die Probe Si1-C. Da bei dieser Probengruppe nur die Synthesetemperatur

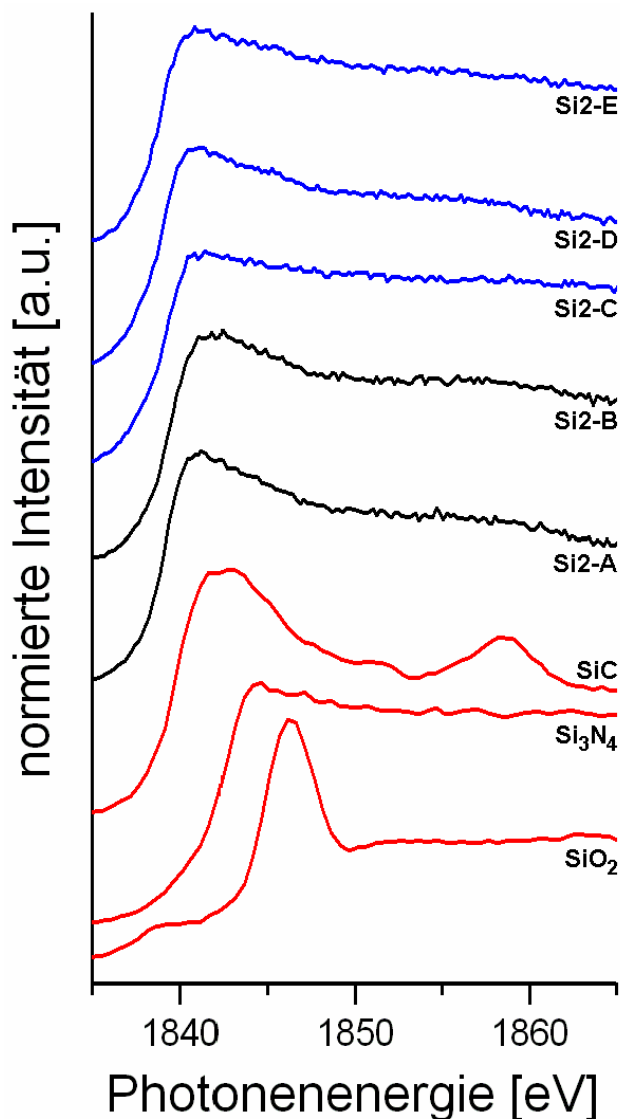


Abb. 36: Si-K-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si2 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600 °C (Si2-A) und 700 °C (Si2-B). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si2-C), 600 °C (Si2-D) und 800 °C (Si2-E).

variiert wurde, ist daraus zu schließen, dass die Temperaturerhöhung auf 600 °C zu dieser Verschiebung geführt hat. Dies wiederum lässt vermuten, dass die Temperaturerhöhung bei der Ausgangssubstanz HMDS im Zusammenspiel mit Helium als Hilfsgas offenbar zu einer verstärkten Bildung von Nitriden in der Probe führt. Dem widerspricht jedoch, dass die Spektren der Proben Si2-C bis Si2-E, die ebenfalls mit

derselben Ausgangssubstanz HMDS unter Einfluss von Helium als Hilfsgas synthetisiert wurden, allesamt um nur etwa 3 eV zu niedrigeren Energien verschoben sind, somit auch diejenigen, die bei bzw. unter 600 °C hergestellt wurden. Demnach ist die Verschiebung der Kanten der Proben Si1-A und Si1-B derzeit nicht erklärbar. Eine Erklärung für die Verschiebung könnte in unterschiedlichen Syntheseparametern – die Partialdrucke von HMDS und He sind in beiden Serien unterschiedlich (siehe Tab 1 und 2) – zu finden sein.

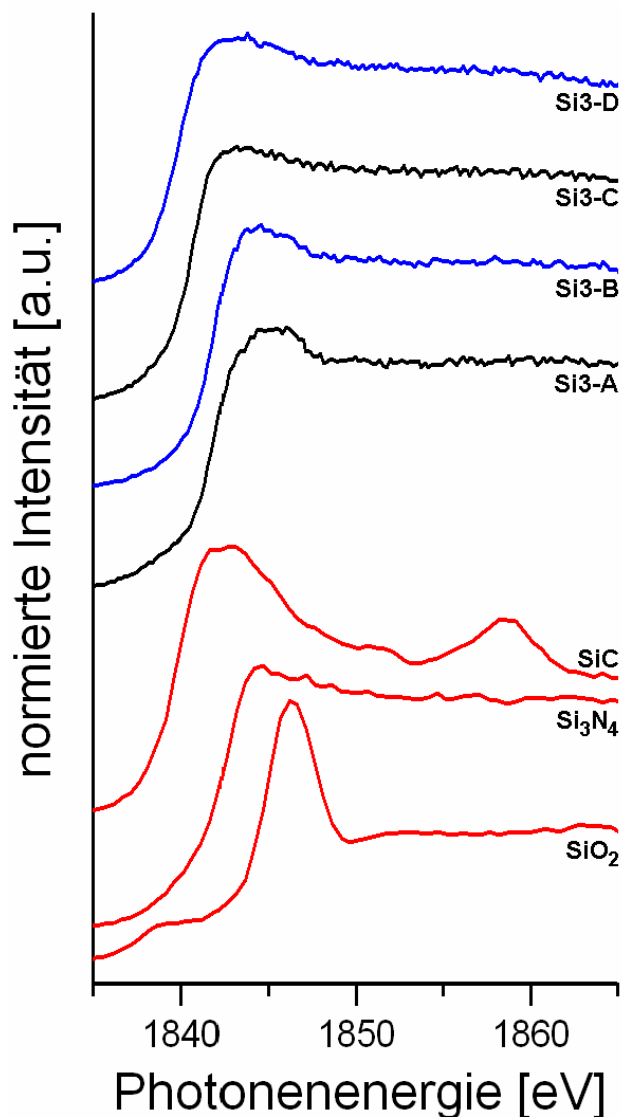


Abb. 37: Si-K-Spektren der SiC_xN_y-Probenserie Si₃ (Ausgangssubstanz HMCTS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

Bei den Proben Si1-D bis Si1-H, diese wurden mittels der Ausgangssubstanz HMDS und dem Hilfsgas Stickstoff hergestellt, ist die Kante im Vergleich zum Si₃N₄ um etwa 3-4 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Hier fallen besonders die Proben Si1-E und Si1-H auf. Probe Si1-E weist eine zusätzliche Schulter bei etwa 1838 eV auf.

Diese korrespondiert mit einer Si-O-Bindung im Referenzmaterial SiO_2 . Probe Si1-H unterscheidet sich in der Kurvenform deutlich von den vier anderen Proben dieser Gruppe: Die Kante ist im Vergleich zum Si_3N_4 nur um etwa 1-2 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Weiterhin kann die Überhöhung der Kante mit Si-C und/oder Si-O-Bindungen erklärt werden.

Die Spektren der weiteren Proben der Serie S2 (Si2-A und Si2-B) sind ebenfalls um etwa 3 eV zu niedrigeren Energien im Vergleich zum Si_3N_4 verschoben. Diese wurden mittels HMDS als Ausgangsmaterial und einem Gemisch aus Ammoniak und Helium hergestellt.

Bei den Proben Si2-A, Si2-B, Si2-D und Si2-E fällt auf, dass die Kantenerhöhung der Proben ausgeprägter ist als bei Probe Si2-C. Ursache könnte hierbei ein Effekt der Synthesetemperatur sein, die bei Probe Si2-C mit 400°C am niedrigsten war. Durch Vergleich mit den zwei Referenzmaterialien SiC und SiO_2 lassen an der Erhöhung Si-C und/oder Si-O-Bindungen vermuten.

In den Spektren der Serie Si3 fallen die Proben Si3-A und Si3-B auf, die eine Erhöhung bei etwa 1845 eV aufweisen. Durch Vergleich mit den Referenzmaterialien lassen sich hier ebenfalls Si-C- und/oder Si-O-Bindungen vermuten. Eine leichte Kantenerhöhung zeigen auch die Proben Si3-C und Si3-D, jedoch in abgeschwächter Form. Zusätzlich zeigen die Proben, vor allem Proben Si3-A und Si3-B, bei etwa 1839 eV eine schwach ausgeprägte Schulter, die auch beim Si_3N_4 auftritt, was den Eindruck des nitridischen Charakters bekräftigt.

Die Abb. 38 bis 40 zeigen die C-K-Spektren der drei SiC_xN_y -Probenserien. Zu Vergleichszwecken sind die Spektren der Referenzmaterialien SiC, LiB(CN)_4 und KB(CN)_4 eingefügt.

Im C-K-Spektrum von SiC ist der Strukturtyp zu erkennen. Es handelt sich hierbei um die kubische 3C-SiC-Struktur (Zinkblendestruktur) [102]. Die Spektren der Referenzmaterialien LiB(CN)_4 und KB(CN)_4 wurden bereits in Kapitel 4.1.1. besprochen.

Die C-K-Spektren der Messproben lassen sich keinem der Referenzmaterialien zuordnen. Ähnlichkeiten in der Kurvenform lassen sich mit den Tetracyanoboratreferenzmaterialien (π^* -Signal – dieses ist jedoch im Vergleich zu den Proben verschoben) und dem SiC (σ^* -Bereich) finden.

Bei allen Messproben fällt das Signal bei ca. 285 eV („F“) auf, das dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff zugeordnet werden kann [83]. Dieser ist im Referenzmaterial

SiC nur mit niedriger Intensität vorhanden (Verunreinigung auf der Oberfläche), wodurch man darauf schließen kann, dass sich sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff in den Proben befindet. In der Serie Si1 zeigt sich, dass das Signal bei 285 eV bei den Proben Si1-A bis Si1-C (Hilfsgas Helium) mit steigender Synthesetemperatur im Vergleich zum σ^* -Signal weiter zunimmt. Anders ausgedrückt, kann hier davon

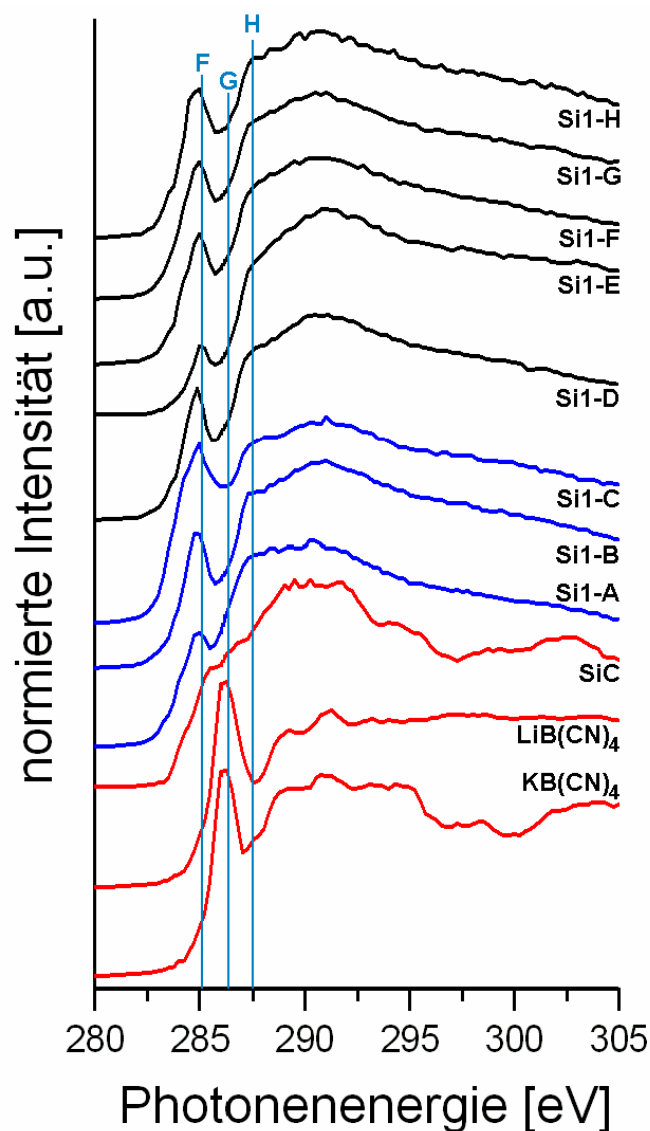


Abb. 38: C-K-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600 °C (Si1-C). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500 °C (Si1-G) und 600 °C (Si1-H).

ausgegangen werden, dass mit zunehmender Synthesetemperatur vermehrt sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff ausgeschieden wird. Dagegen fällt bei den Proben Si1-D bis Si1-H (Hilfsgas Stickstoff) auf, dass das π^* -Signal im Vergleich zum σ^* -Signal weniger intensiv ist und somit weniger sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff ausgeschieden worden ist als bei den Proben, die mit Helium als Hilfsgas produziert wurden. Bei der Serie Si2 ist

bei dem Signal bei 285 eV festzustellen, dass sich dieses umso stärker ausbildet, je höher die Synthesetemperatur bei den einzelnen Proben ist. Daher kann auch hier

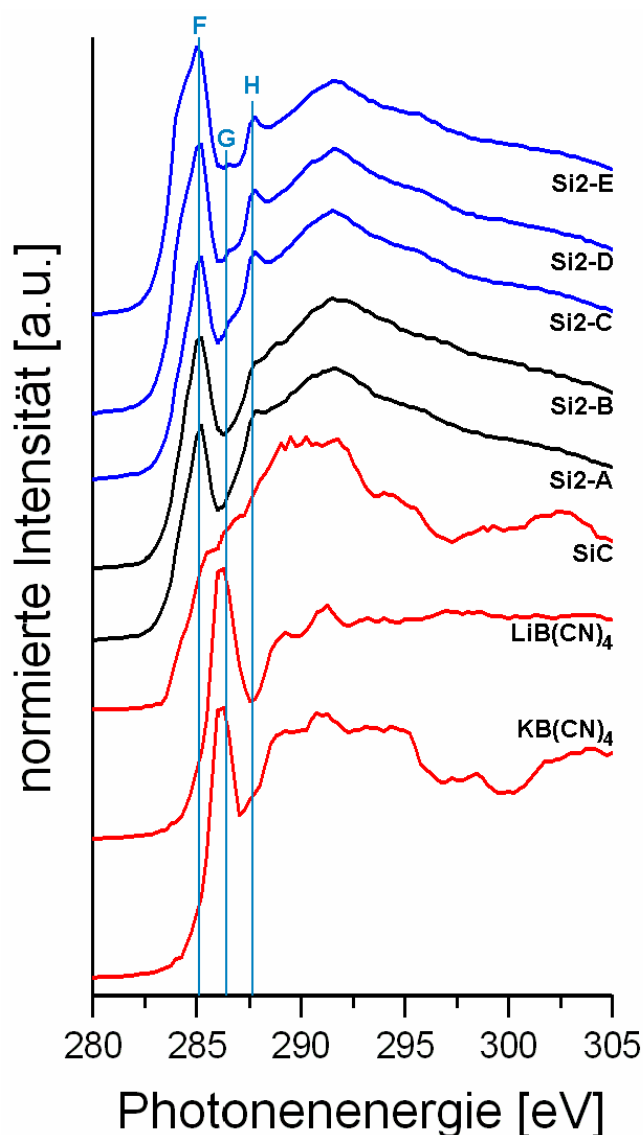


Abb. 39: C-K-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si2 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600 °C (Si2-A) und 700 °C (Si2-B). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si2-C), 600 °C (Si2-D) und 800 °C (Si2-E).

davon ausgegangen werden, dass sich mit zunehmender Synthesetemperatur graphitischer Kohlenstoff ausscheidet. Der Vergleich der Proben Si1-A bis Si1-C mit den Proben Si2-C bis Si2-E zeigt jedoch, dass die Proben in Serie Si2 intensivere Graphitsignale ausweisen, als die entsprechenden Proben der Serie Si1. Der Unterschied kann durch verschiedenen Syntheseparameter (Partialdrucke von HMDS und Helium, vergleiche Tab. 1 und Tab. 2) hervorgerufen sein. Des Weiteren enthalten die Spektren der Proben Si2-C bis Si2-E ein markantes Signal bei etwa 287,5 eV („H“), welches aliphatischen, phenolischen oder ketonischen Kohlenstoffverbindungen

zugeordnet werden kann [83]. Weiterhin lassen vereinzelt sich noch folgende Kohlenstoffbindungen in den Spektren identifizieren: Das Signal bei etwa 286,5 eV („F“) kann entweder einer Phenolgruppe [83] bzw. einer Carboxylgruppe [83] entsprechen oder auch einer $C\equiv N$ -Bindung, was sich aus dem Vergleich mit den Referenzmaterialien $LiB(CN)_4$ und $KB(CN)_4$ ergibt. Zusätzlich fallen vereinzelt Vorkantensignale bzw. Schultern bei etwa 283 eV auf. Diese können Verbindungen von Sauerstoffatomen an graphitischem Kohlenstoff (Chinon) [83] zugeordnet werden.

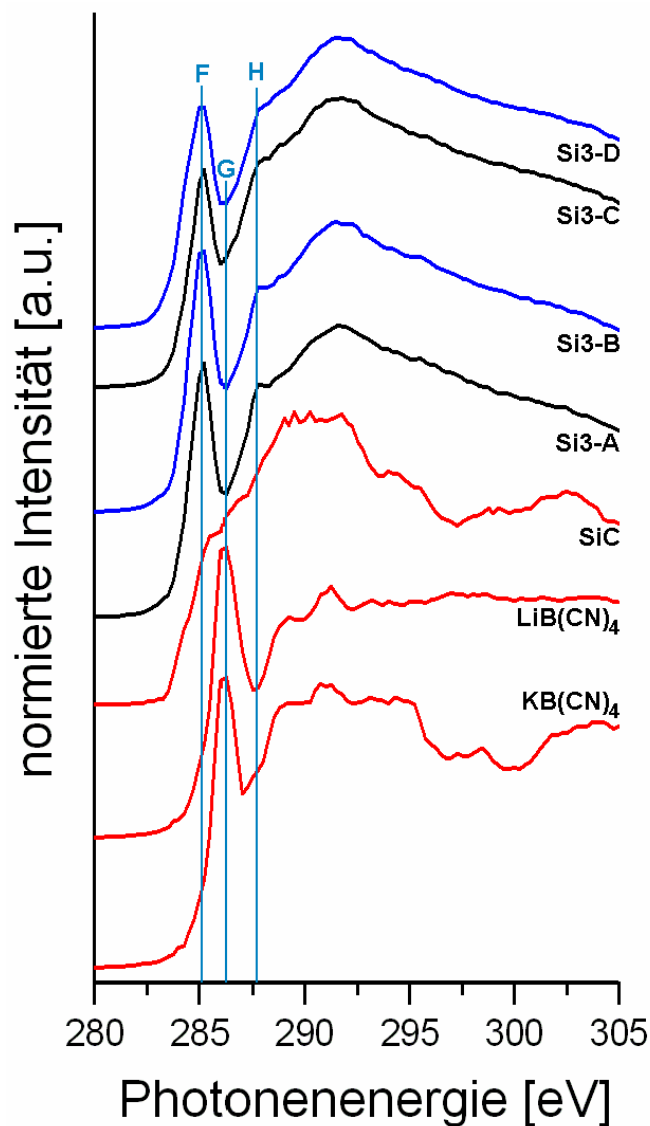


Abb. 40: C-K-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si3 (Ausgangssubstanz HMCTS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

In den Abb. 41 bis 43 sind die N-K-Spektren der drei SiC_xN_y -Probenserien zusammengestellt. Des Weiteren sind zu Vergleichszwecken die Spektren der Referenzmaterialien Si_3N_4 , $LiB(CN)_4$ und $KB(CN)_4$ eingefügt. Die N-K-Spektren von $LiB(CN)_4$ und $KB(CN)_4$ wurden bereits in Kapitel 4.1.1. beschrieben.

Im N-K-Spektrum zeigt das Si_3N_4 ein mit etwa 6 eV relativ breites Signal (Halbwertsbreite). Dieses Profil ist dadurch zu erklären, dass das Si-N-Signal aus einem sich überlappenden Doppelsignal besteht [33], welches sich aus einem π^* - und einem σ^* -Signal zusammensetzt [32].

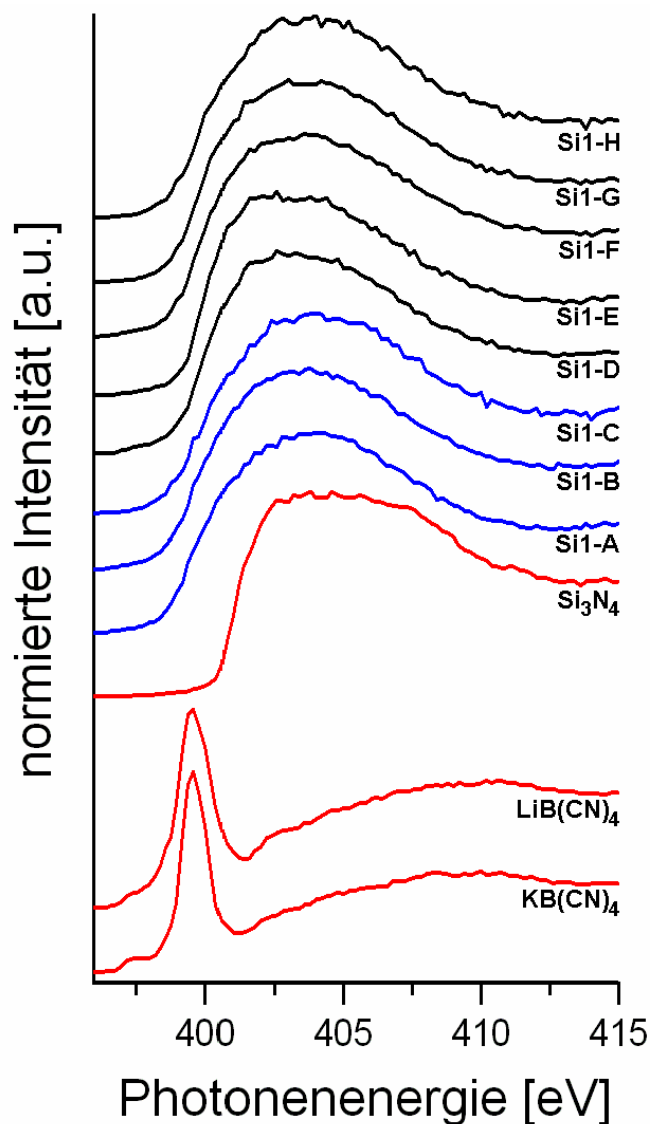


Abb. 41: N-K-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600 °C (Si1-C). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500 °C (Si1-G) und 600 °C (Si1-H).

Die Messproben zeigen in den N-K-Spektren ähnlich wie in den Si-K-Spektren starke Ähnlichkeiten zum Si_3N_4 auf, so dass auch hier im Wesentlichen von einer nitridischen Verbindung ausgegangen werden kann. Es fällt jedoch auf, dass zum einen die Signale der Messproben breiter als beim Referenzmaterial sind, und zum anderen die Kante um einige eV zu niedrigeren Energien verschoben ist. Beides kann dadurch erklärt werden, dass sich die lokale Struktur um das Stickstoffatom herum geändert hat

[93]. Weiterhin ist durch die Verschiebung des Kantenbeginns auf $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindungen (Vergleich mit Tetracyanoboratreferenzen) zu schließen. Im Besonderen fallen die Proben der Serie Si3 auf: Die Spektren der Proben, die bei einer Temperatur von 100°C hergestellt wurden (Si3-A und Si3-B), zeigen beide ein Signal bei etwa 407 eV

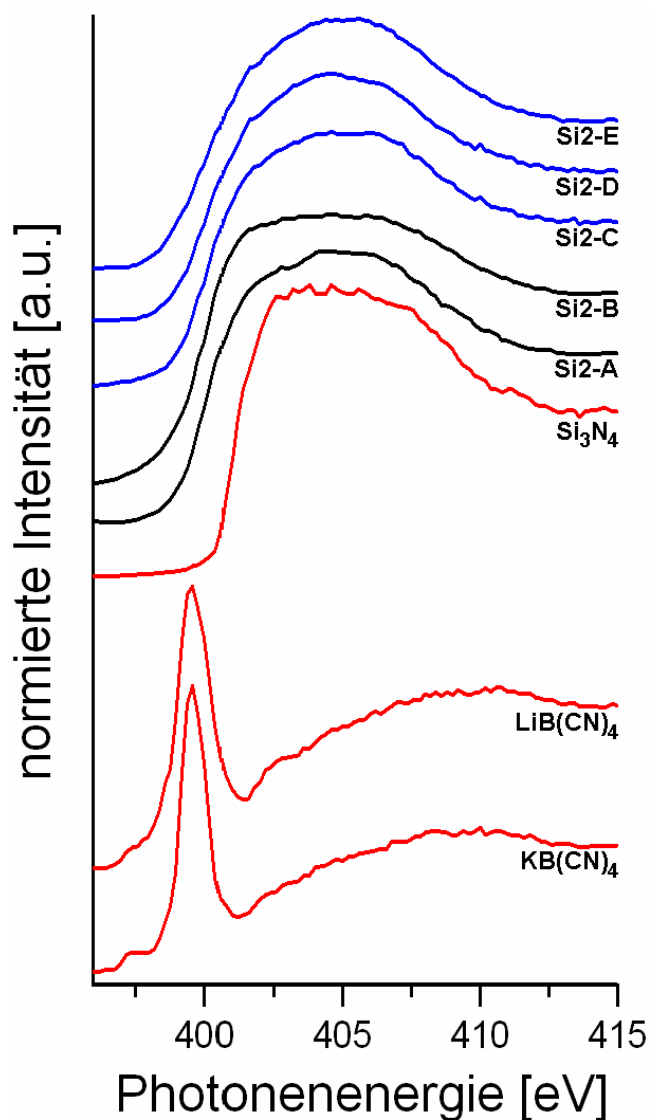


Abb. 42: N-K-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si2 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600°C (Si2-A) und 700°C (Si2-B). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400°C (Si2-C), 600°C (Si2-D) und 800°C (Si2-E).

und eine Schulter bei etwa 400 eV. Das Signal bei 407 eV entspricht hierbei den N-Si-N-Bindungen, wie sie im Si_3N_4 zu finden sind. Die Schulter wiederum korrespondiert mit $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindungen, wie durch den Vergleich mit den beiden Tetracyanoboratreferenzen ersichtlich ist. Bei Probe Si3-C ist die Schulter bei 400 eV

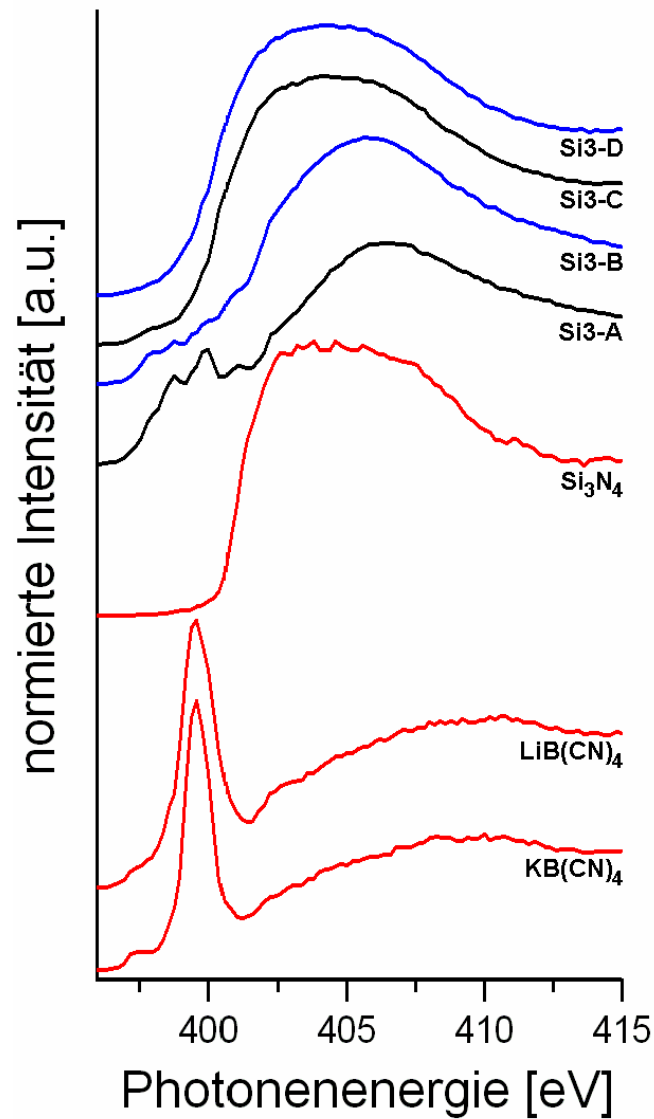


Abb. 43: N-K-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si3 (Ausgangssubstanz HMCTS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

nur schwach ausgeprägt zu erkennen. Deutlich stärker ausgeprägt ist das Signal, das nun – um etwa 2 eV zu niedrigeren Energien verschoben – bei 405 eV zu erkennen ist und von der Kurvenform nun mehr Ähnlichkeiten zum Si_3N_4 aufzeigt. Als Grund hierfür ist die Veränderung der lokalen Struktur um das Si-N-Atom [93] zu nennen. Bei Probe Si3-D ist die Schulter bei 400 eV nicht zu erkennen.

4.2.2. XPS-Messungen der SiC_xN_y -Proben

Die $\text{Si}2p$ -Spektren der drei SiC_xN_y -Probenserien sind in den Abb. 44 bis 46 gezeigt. Des Weiteren sind zum Vergleich die Spektren der Referenzmaterialien Si_3N_4 und SiC eingefügt, die zunächst besprochen werden.

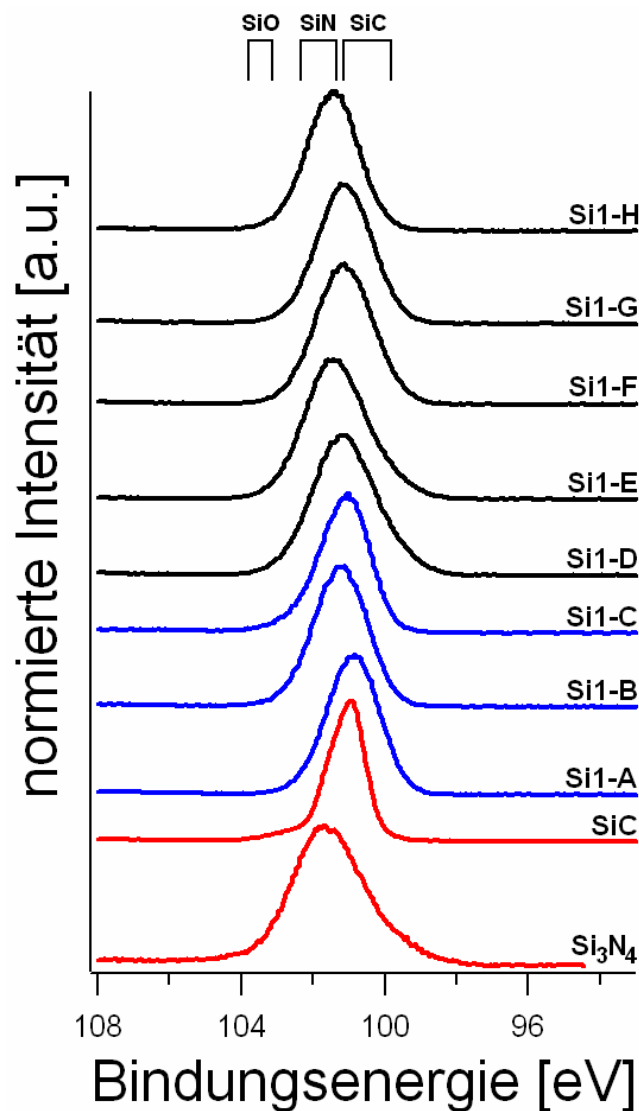


Abb. 44: $\text{Si}2p$ -Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600 °C (Si1-C). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500 °C (Si1-G) und 600 °C (Si1-H).

Die $\text{Si}2p$ -Spektren der Referenzmaterialien zeigen, dass es möglich ist, eine Si-C - von einer Si-N -Bindung zu unterscheiden. Die Si-C -Bindung ist bei ca. 101 eV zu erkennen, während die Si-N -Bindung bei ca. 101,5 eV zu finden ist. Des Weiteren fällt auf, dass das Spektrum der SiC -Referenz eine geringere Halbwertsbreite aufweist, als das des

Si_3N_4 . Als Grund könnten hier Aufladungserscheinungen während der Messung des Spektrums von Si_3N_4 genannt werden.

Prinzipiell sind in den $\text{Si}2\text{p}$ -Spektren der Messproben Signale im Bereich der Lage der Si-N - und Si-C -Bindungen zu finden, d.h. es liegen Überlagerungen der Signale von Si-C - und Si-N -Bindungen vor. Jedoch sind aufgrund der Lage der Maxima in den Spektren jeweils Tendenzen ersichtlich, welche der Si-C - oder der Si-N -Bindungen dominiert.

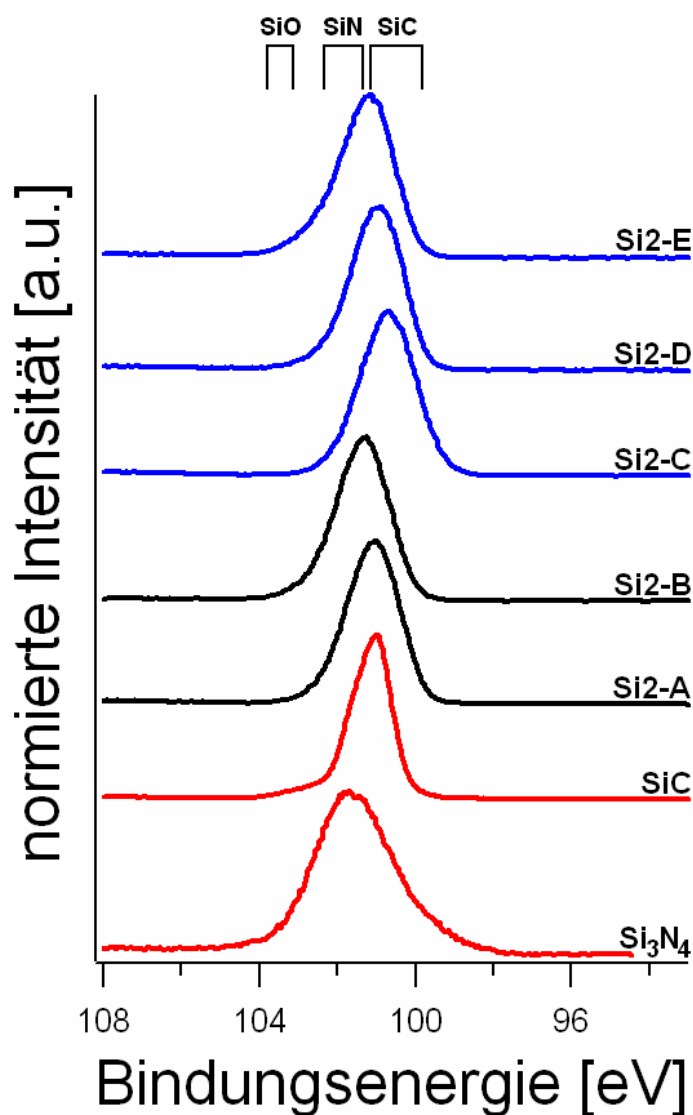


Abb. 45: $\text{Si}2\text{p}$ -Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si2 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600 °C (Si2-A) und 700 °C (Si2-B). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si2-C), 600 °C (Si2-D) und 800 °C (Si2-E).

In der Serie Si1 sind die Maxima der Proben Si1-A und Si1-C (Synthese mit Helium) bei der Energielage zu finden, die der Si-C -Bindung entspricht, während das Maximum

der Probe Si1-B in Richtung der Si-N-Bindung verschoben ist. Bei den Proben, die mit Stickstoff synthetisiert wurden (Si1-D bis Si1-H), sind unterschiedliche energetische Lagen der Maxima zu erkennen.. Die Maxima der Proben Si1-E und Si1-H entsprechen von der energetischen Lage eher einer Si-N-Bindung. Die restlichen Proben (Si1-D, Si1-F, Si1-G) lassen eher auf das Vorliegen von Si-C-Bindungen schließen. Zusammenfassend muss für die Proben der Serie Si1 festgestellt werden, dass in allen Proben sowohl Si-C- und Si-N-Bindungen mit verschiedenen Anteilen vorliegen müssen.

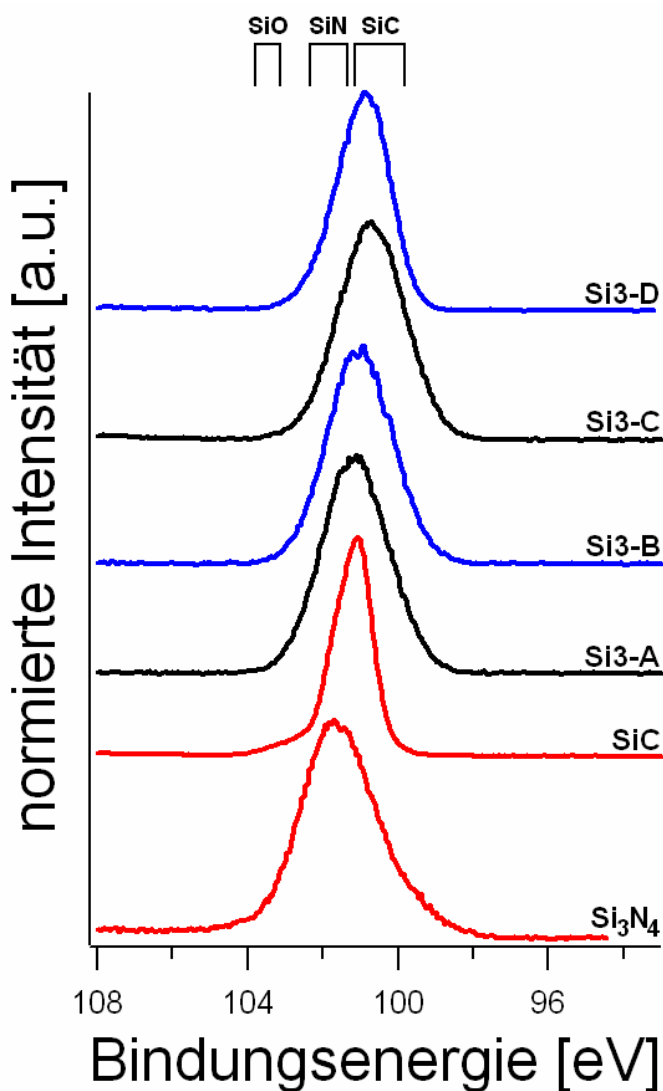


Abb. 46: Si2p-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si3 (Ausgangssubstanz HMCTS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

Bei den Spektren der Proben der Serie Si2 ist ein Einfluss der Synthesetemperatur erkennbar. Für die Probe Si2-A (Synthese mit Ammoniak und Helium) kann im Si2p-Spektrum eine Si-C-Bindung identifiziert werden. Wird bei denselben

Synthesebedingungen die Temperatur erhöht (Probe Si2-B), verschiebt sich das Signal in Richtung der Si-N-Bindungen, was mit einer Verarmung von Si-C-Bindungen einhergeht. Derselbe Effekt zeigt sich bei den Proben, denen nur Helium als Hilfsgas während der Synthese (Si2-C bis Si2-E) zugeführt wurde: Probe Si2-C zeigt im Si2p-Spektrum einen Si-C-Charakter. Mit zunehmender Synthesetemperatur verschiebt sich auch bei dieser Gruppe der Schwerpunkt in Richtung der Lage der Referenz Si_3N_4 (Proben Si2-D und Si2-E). Durch die Halbwertsbreite der Spektren der Messproben bedingt, lassen sich auch in Serie Si2 sowohl Si-C- als auch Si-N-Bindungen mit verschiedenen Anteilen in den Proben erkennen.

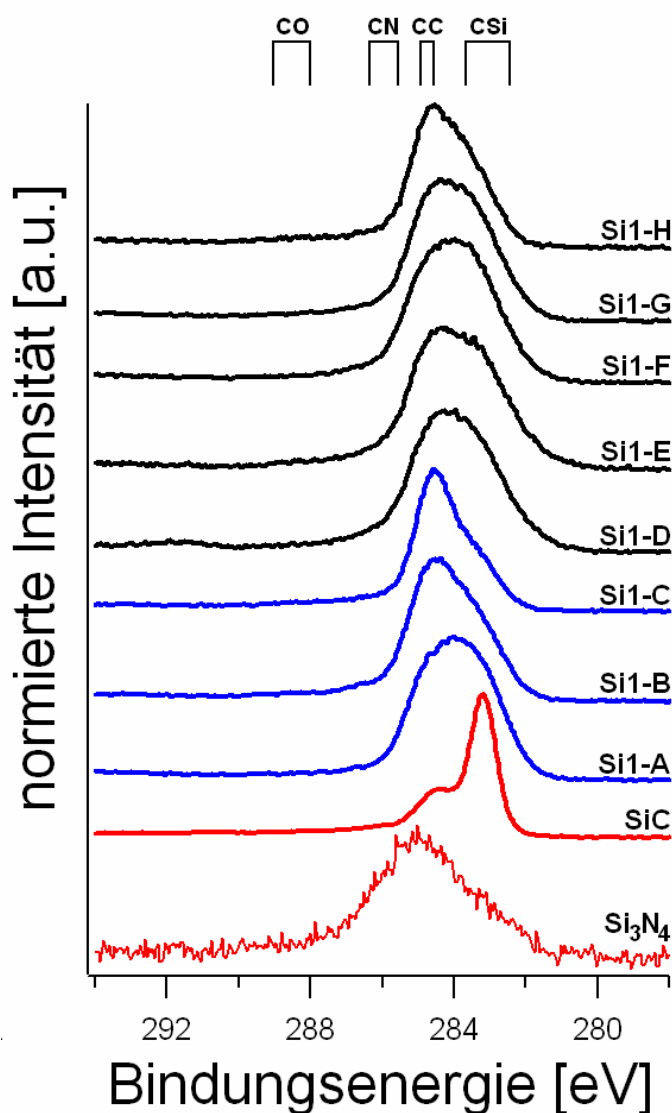


Abb. 47: C1s-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600 °C (Si1-C). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500 °C (Si1-G) und 600 °C (Si1-H).

Die Proben der Serie Si3 zeigen im Spektrum von der Schwerpunktlage her Tendenzen zum SiC, so dass davon auszugehen ist, dass der carbidische Charakter dominiert. Interessanterweise zeigt gerade die Probe, die mit dem Hilfsgas Stickstoff bei einer hohen Synthesetemperatur von 500 °C hergestellt wurde (Si3-C), eine deutlichere Tendenz zu den Si-C-Bindungen als zu Si-N-Bindungen. Aufgrund der Halbwertsbreite der Spektren der Messproben ist auch bei diesen Proben davon auszugehen, dass Anteile von Si-N-Bindungen vorhanden sind.

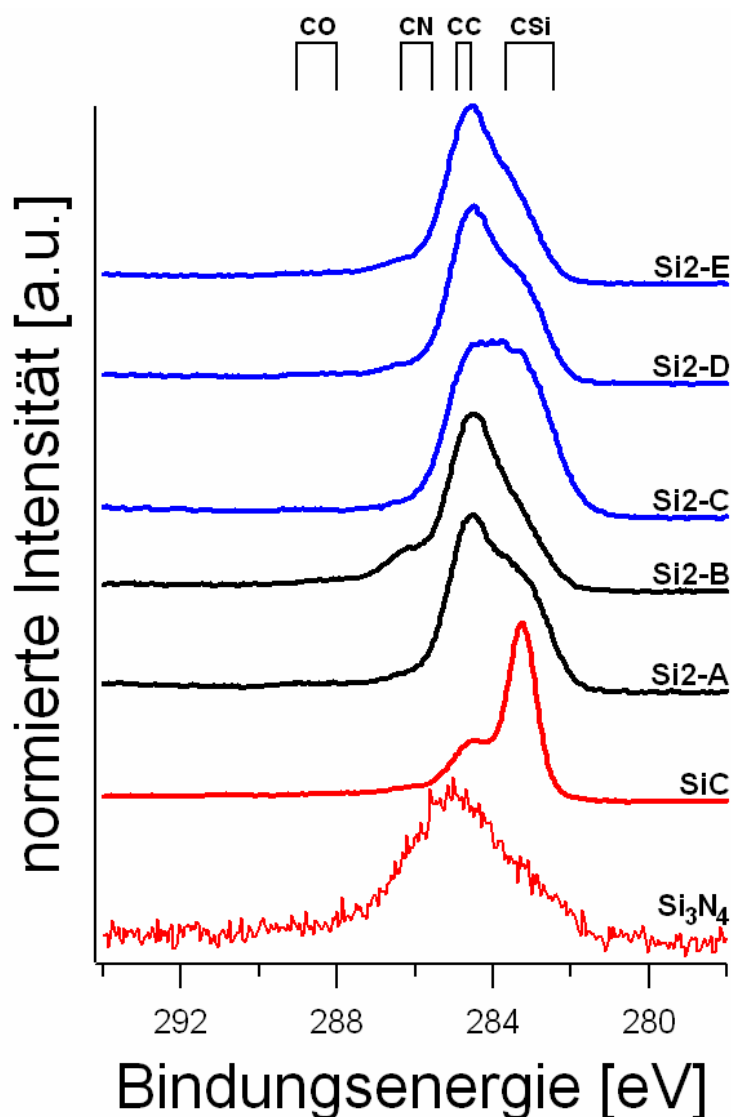


Abb. 48: C1s-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si2 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600 °C (Si2-A) und 700 °C (Si2-B). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si2-C), 600 °C (Si2-D) und 800 °C (Si2-E).

Die Abb. 47 bis 49 zeigen die C1s-Spektren der drei Siliziumcarbonitridserien. Des Weiteren sind zum Vergleich die Spektren der Referenzmaterialien SiC und Si_3N_4

eingefügt. Wie bereits in Kapitel 4.1.2. erwähnt, konnten von den Referenzmaterialien LiB(CN)_4 und KB(CN)_4 mittels XPS keine Spektren erstellt werden.

Das C1s -Spektrum von SiC zeigt einen interessanten Verlauf: Bei 283 eV ist ein scharfes Signal zu sehen, dass der Si-C-Bindung im SiC zugeordnet werden kann. Des Weiteren befindet sich bei 284.5 eV eine Schulter. Dieses Signal lässt sich sowohl Kohlenwasserstoffverbindungen als auch sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zuordnen. Das Si_3N_4 zeigt an der Oberfläche adsorbierten Kohlenstoff als Verunreinigung.

Die Messproben weisen verschiedene Anteile an graphitischem Kohlenstoff- bzw. Kohlenwasserstoffbindungen sowie Si-C-Bindungen auf. Die Proben zeigen in den C1s -Spektren alle ein Signal mit mehr oder weniger großen Halbwertsbreiten, die durch Überlagerung der Signale mehrerer Bindungen beschrieben werden können. Des Weiteren ist für die Serien Si1 und Si2 ein Einfluss der Temperatur während der Synthese zu erkennen. Die Proben der Serie Si1 zeigen hierbei die Tendenz, bei niedrigen Synthesetemperaturen (Proben Si1-A und Si1-D) ein breites Signal zu zeigen, das durch das gleichzeitige Vorliegen – auch in gleichen Anteilen – von Si-C-Bindungen und sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffverbindungen beschrieben werden kann. Die Temperaturerhöhung während der Synthese führt dazu, dass der Anteil an Si-C-Bindungen zugunsten von Kohlenwasserstoffbindungen bzw. sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff (vergleiche Proben Si1-C und Si1-H) abnimmt.

Die Proben der Serie Si2 zeigen den gleichen Temperatureffekt in den C1s -Spektren auf, wie er durch den jeweiligen Vergleich der Probe Si2-A mit Probe Si2-B bzw. von Probe Si2-C mit Probe Si2-E ersichtlich ist. Des Weiteren zeigen die Proben, die mit Helium und Ammoniak als Hilfsgas synthetisiert wurden (Proben Si2-A und Si2-B), einen zusätzlichen Temperatureffekt, da mit höher werdender Synthesetemperatur ein Signal bei 287 eV auftritt, das C-N-Bindungen zugeordnet werden kann. Dieses Signal ist auch in den Proben vorhanden, die nur mit Helium als Hilfsgas synthetisiert wurden, dort allerdings nur schwach ausgeprägt bei den Proben Si2-D und Si2-E. Aufgrund dieser Tatsache kann vermutet werden, dass sich geringe Anteile an C-N-Bindungen auch in den Signalen der Messproben der Serie Si1 befinden.

Bei den Spektren der Serie Si3 fällt auf, dass die Signale der Proben Si3-A und Si3-B Tendenzen zu Si-C-Bindungen aufweisen. Die Schwerpunktlage ist jedoch im Vergleich zum Referenzmaterial SiC leicht zu höheren Energien verschoben, was als Hinweis auf geringe Anteile an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zu werten ist. Die Signale

der Proben Si3-C und Si3-D weisen eine wesentlich größere Halbwertsbreite auf. Zu erklären ist dies dadurch, dass sich bei den höheren Temperaturen wesentlich mehr sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff ausscheidet. Besonders ist dies bei Probe Si3-D zu erkennen, bei der das Signal für den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff das Si-C-Signal übersteigt. Auch sind leichte Tendenzen zu C-N-Bindungen an den höher energetischen Flanken der Signale zu vermuten.

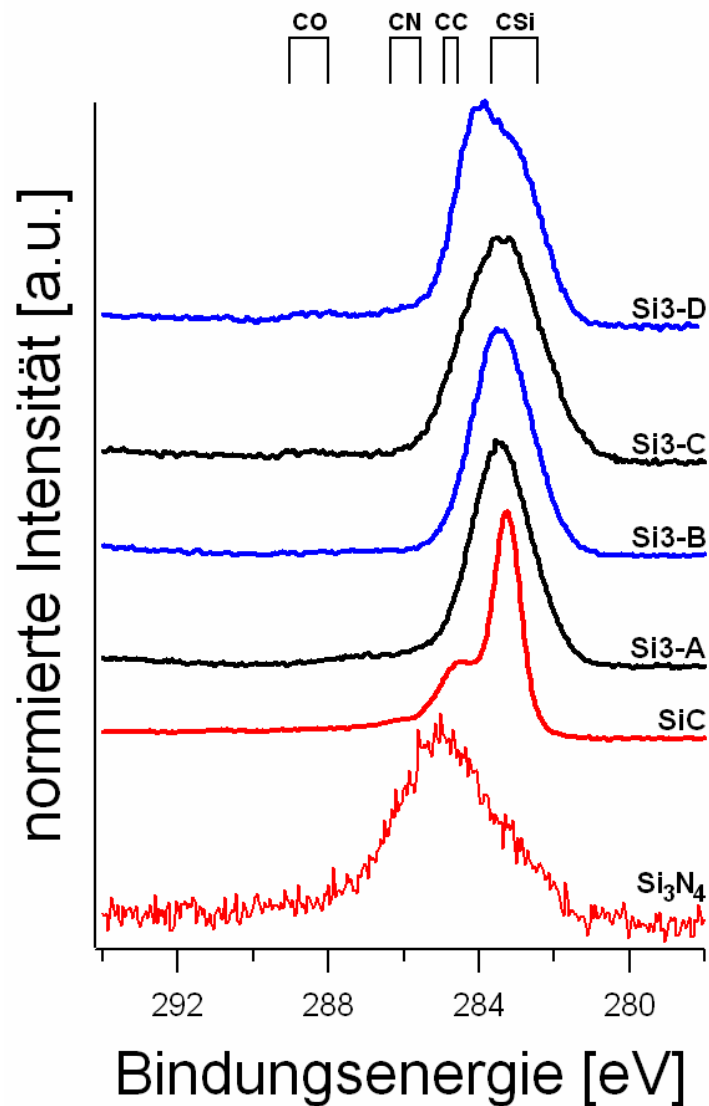


Abb. 49: C1s-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si3 (Ausgangssubstanz HMCTS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

In den Abb. 50 bis 52 sind die N1s-Spektren der drei SiC_xN_y -Probenserien aus Nowosibirsk inklusive des N1s-Spektrums des Referenzmaterials Si_3N_4 zu sehen.

Das N1s-Spektrum vom Referenzmaterial Si_3N_4 zeigt ein Signal, das die entsprechende N-Si-Bindung charakterisiert, wie sie im Si_3N_4 vorliegt.

Die Spektren der Messproben können im vorliegenden Fall nur mit dem Spektrum des Si_3N_4 verglichen werden. Für die Proben der Serie Si1 bleibt festzustellen, dass alle Spektren der Messproben mit der Lage des N-Si-Signals des Referenzmaterials Si_3N_4 übereinstimmen. Bei den Proben, die mit Helium als Hilfsgas synthetisiert wurden (Si1-A bis Si1-C), fällt auf, dass das Spektrum für die Probe Si1-C eine niedrige Impulszahl aufweist. Daher ist davon auszugehen, dass in dieser Probe weniger Stickstoff und damit weniger N-Si-Bindungen vorhanden sind, als in den anderen beiden Proben. Bei

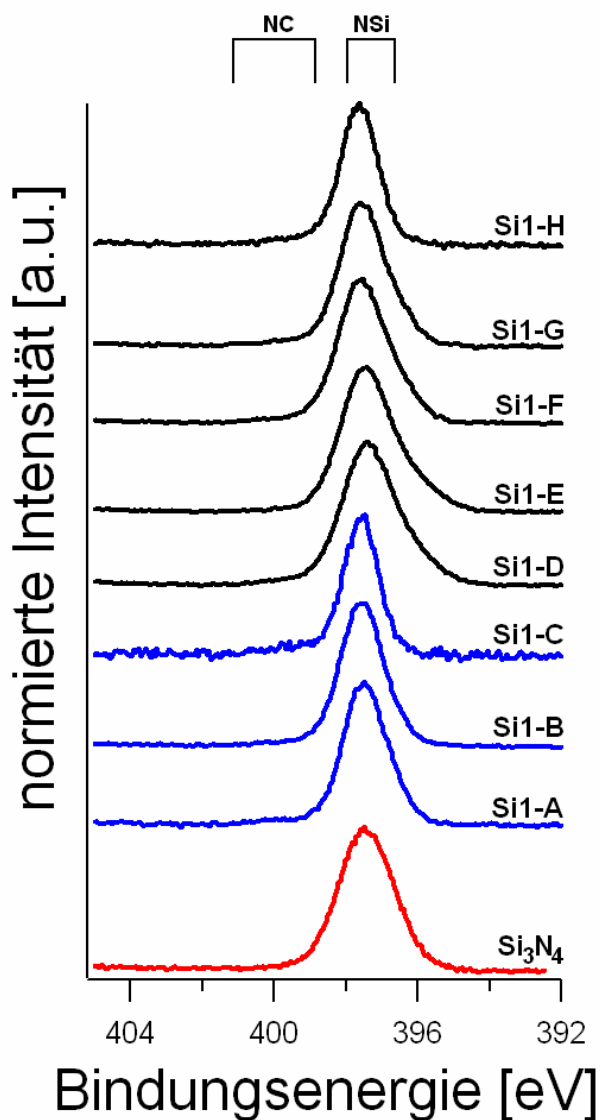


Abb. 50: N1s-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600 °C (Si1-C). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500 °C (Si1-G) und 600 °C (Si1-H).

den Proben, die mit Stickstoff als Hilfsgas synthetisiert wurden (Si1-D bis Si1-H), ist ein Temperatureinfluss ersichtlich, da die Halbwertsbreite der Signale mit zunehmender

Synthesetemperatur abnimmt. N-C-Bindungen können bei den Proben der Serie Si1 schwach ausgeprägt an der höher energetischen Flanke vermutet werden.

Die Proben in Serie Si2 zeigen alle das Vorhandensein einer N-Si-Bindung, entsprechend des Si_3N_4 . Eventuell können vereinzelt auch bei der Serie Si2 schwach ausgeprägt N-C-Signale und damit entsprechende Bindungen vermutet werden. Die Proben der Serie Si3 zeigen alle ein um etwa 1 eV verschobenes N-Si-Signal im Vergleich zum Si_3N_4 auf. Des Weiteren weisen die Proben Si3-A und Si3-B zum einen

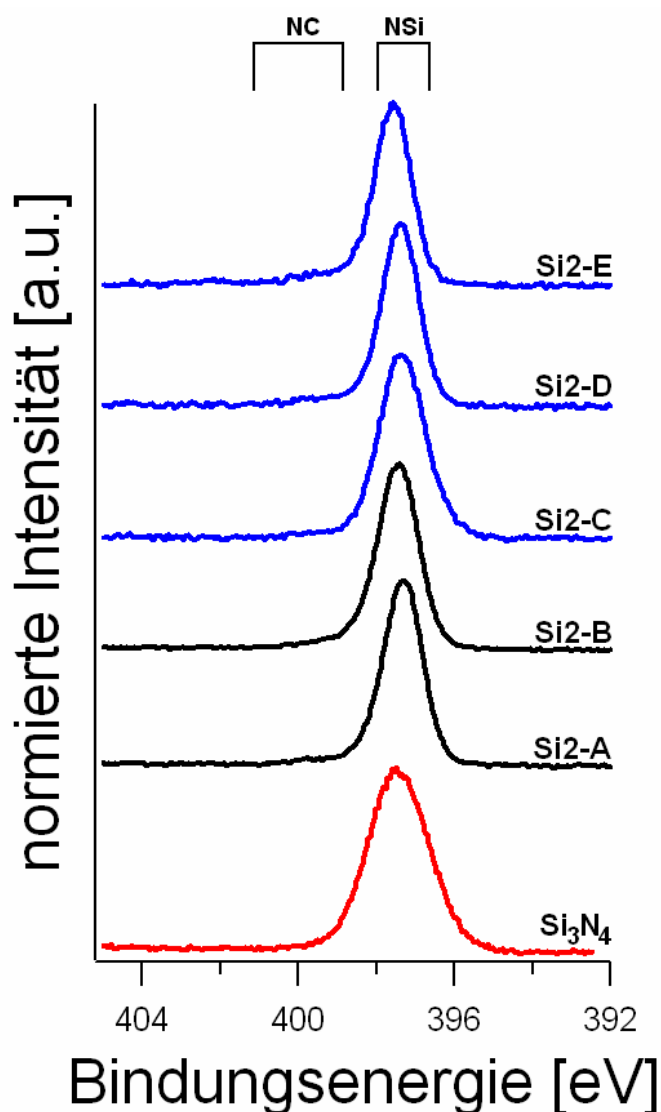


Abb. 51: N1s-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si2 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600 °C (Si2-A) und 700 °C (Si2-B). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si2-C), 600 °C (Si2-D) und 800 °C (Si2-E).

eine schlechte Statistik auf, woraus sich schließen lässt, dass wenig Stickstoff und damit auch wenige N-Si-Bindungen in diesen Proben vorhanden sind. Zum anderen ist

bei den beiden Proben – vor allem bei Probe Si3-A, da diese mit Stickstoff als Hilfsgas synthetisiert wurde – ein weiteres Signal bei etwa 399 eV zu erkennen, das mit N-C-Bindungen assoziiert werden kann. Die Proben Si3-C und Si3-D weisen eine bessere Statistik auf, so dass hier ein größerer Anteil an N-Si-Bindungen vermutet werden kann. Probe Si3-D zeichnet sich des Weiteren durch eine geringere Halbwertsbreite

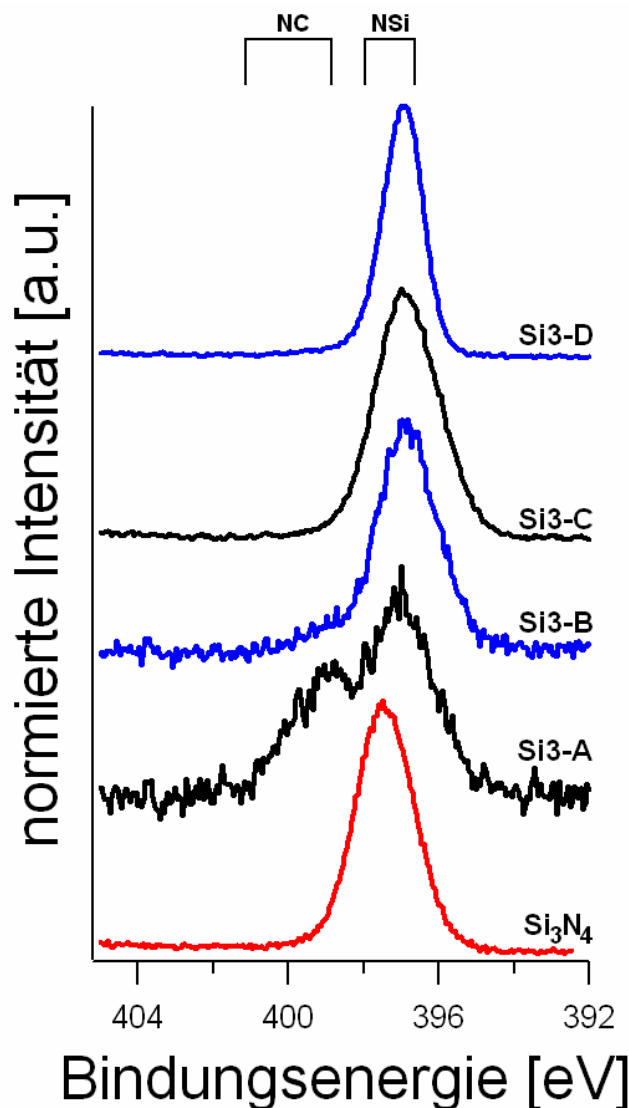


Abb. 52: N1s-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si3 (Ausgangssubstanz HMCTS) sowie der Referenzmaterialien (rot). In Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C). In Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

aus, was auf eine erhöhte Kristallinität schließen lässt. Andererseits könnte die größere Halbwertsbreite der Probe Si3-C mit dem Vorhandensein von N-C-Bindungen erklärt werden, da diese Probe unter Zugabe von Stickstoff hergestellt wurde.

4.2.3. Elementaranalyse der SiC_xN_y-Proben mittels XPS und ESMA

Wie schon in Kapitel 4.1.3. für die BC_xN_y-Proben erläutert, konnten aus den XPS-Messungen Werte für die Zusammensetzung der Oberfläche der SiC_xN_y-Proben erhalten werden. Diese werden Werten aus der Elementaranalyse mittels ESMA aus Nowosibirsk gegenübergestellt, die für das Innere der Schicht gelten. Tab. 15 zeigt die Ergebnisse für die Messproben und die Referenzmaterialien auf, die mittels XPS erhalten wurden.

Probe	Si / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
Si ₃ N ₄	43	10	37	10
SiC	39	47		14
Si1-A	28	51	12	9
Si1-B	27	43	18	12
Si1-C	22	58	7	13
Si1-D	28	35	23	14
Si1-E	33	24	30	14
Si1-F	29	40	21	10
Si1-G	28	42	18	11
Si1-H	27	47	15	11

Tab. 15: Elementaranalyse (XPS) der SiC_xN_y-Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien. Hilfsgase und Temperaturen: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600 °C (Si1-C) und Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500 °C (Si1-G) und 600 °C (Si1-H).

Für Si₃N₄ wurde ein Anteil von 43 % Silizium- und 37 % Stickstoff festgestellt. Damit liegt die Zusammensetzung in etwa bei 1:1, die im Rahmen der Unsicherheit von bis zu 20 % der stöchiometrischen Zusammensetzung (Si:N ≈ 0,75:1) entspricht. Des Weiteren wurde an der Oberfläche eine Verunreinigung von 10 % Kohlenstoff sowie 10 % Sauerstoff festgestellt. Das SiC besteht laut Analyse aus 39 % Silizium und 47 % Kohlenstoff. Die stöchiometrische Zusammensetzung, in diesem Fall Si:C ≈ 1:1, ist demnach in dieser Probe ebenfalls erreicht. Zusätzlich ist eine Verunreinigung von 14 % Sauerstoff festzustellen.

Die Proben mit Helium als Hilfsgas (Si1-A bis Si1-C) zeigen alle eine Sauerstoffverunreinigung, die im Bereich von 9-13 % liegt. Probe Si1-B weist etwas weniger Kohlenstoff auf, als die anderen beiden Proben. Dies korreliert gleichzeitig mit einem erhöhten Anteil an Stickstoff, was die Vermutung nahe legt, dass hier mehr Si-

N-Bindungen vorliegen, als Si-C-Bindungen. Des Weiteren ist mit ansteigender Synthesetemperatur weniger Silizium vorhanden. Kombiniert man das Ergebnis der Elementarbestimmung mittels XPS mit den Ergebnissen aus den Kapiteln 4.2.1. und 4.2.2., lassen sich folgende Tendenzen feststellen: In Probe Si1-A existieren Si-C- und Si-N-Bindungen und graphitischer Kohlenstoff, wobei graphitischer Kohlenstoff und Si-C in etwa gleichen Anteilen vorliegen. Bei Probe Si1-B existieren mehr Si-N-Bindungen, dafür weniger Si-C-Bindungen und der Kohlenstoff liegt als graphitischer Kohlenstoff vor. Bei Probe Si1-C sind wenig Si-C- und Si-N-Bindungen vorhanden, dafür viel graphitischer Kohlenstoff. Bei den Proben, die mit dem Hilfsgas Stickstoff hergestellt wurden (Si1-D bis Si1-H), ist der Siliziumwert in etwa gleich bleibend. Auffällig ist allerdings, dass sich mit ansteigender Synthesetemperatur mehr sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff (Graphit) bildet und im Gegenzug weniger Stickstoffverbindungen entstehen. Eine Sauerstoffverunreinigung von 10-14% ist bei allen Proben zu beobachten.

Probe	Si / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
Si1-A	16	54	29	1
Si1-B	16	40	42	2
Si1-C	14	62	24	1
Si1-D	21	24	51	4
Si1-E	25	14	54	6
Si1-F	16	40	43	1
Si1-G	16	40	42	2
Si1-H	16	50	33	1

Tab. 16: Elementaranalyse (ESMA) der SiC_xN_y -Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS). Hilfsgase und Temperaturen: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400°C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600°C (Si1-C) und Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300°C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500°C (Si1-G) und 600°C (Si1-H).

Die mit Hilfe der ESMA erhaltenen Ergebnisse für die Proben der Serie Si1 sind in Tab. 16 gezeigt. Prinzipiell ist zu erkennen, dass prozentual andere Ergebnisse erreicht werden, die Tendenzen aus der Analyse der Oberfläche (XPS) jedoch weitestgehend dieselben sind. Bei den Proben, die mit dem Hilfsgas Helium hergestellt wurden, liegt der Siliziumwert bei etwa 13-16 %. Dagegen zeigt der Kohlenstoffwert eine Korrelation mit dem XPS-Ergebnis. Wesentlich höher sind die Werte für Stickstoff, die zwischen etwa 24-42 % streuen. Des Weiteren ist eine geringere Sauerstoffverunreinigung festzustellen.

Bei der Probengruppe, bei der Stickstoff als Hilfsgas bei der Synthese eingesetzt wurde, ist bei geringen Stickstoffpartialdrücken ein zunächst hoher Siliziumwert von 20-25 % festzustellen. Mit höher werdendem Stickstoffpartialdruck sinkt dieser Wert dann bis auf etwa 16 % ab. Im Schnitt werden hier geringere Siliziumwerte festgestellt als mittels XPS. Ähnlich Anteile wie bei den XPS-Messungen zeigt hier der Kohlenstoff auf, lediglich die Proben Si1-D und Si1-E weichen hiervon ab. Dagegen liegen die Stickstoffwerte bei der ESMA wesentlich höher als bei der Analyse mittels XPS. Auch bei diesen Proben wird eine geringere Sauerstoffverunreinigung festgestellt, die bei Probe Si1-D mit etwa 6 % am höchsten ist und mit höherem Stickstoffpartialdruck abnimmt.

Probe	Si / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
Si ₃ N ₄	43	10	37	10
SiC	39	47		14
Si2-A	27	46	16	11
Si2-B	26	40	21	14
Si2-C	27	53	10	10
Si2-D	24	57	8	11
Si2-E	23	54	9	14

Tab. 17: Elementaranalyse (XPS) der Si_{C_xN_y}-Probenserie Si2 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien. Hilfsgase und Temperaturen: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600°C (Si2-A) und 700°C (Si2-B) und Proben mit Hilfsgas Helium bei 400°C (Si2-C), 600 °C (Si2-D) und 800°C (Si2-E).

Bei der Elementaranalyse der Oberfläche (XPS) der Proben der Serie Si2 (Tab. 17) ist eine konstante Sauerstoffverunreinigung von 10-14 % zu erkennen. Ebenfalls relativ konstante Werte werden für Silizium mit 24-27 % erreicht. Der Kohlenstoffgehalt zeigt bei den Proben mit Ammoniakzusatz einen Gehalt von 40-46 %, ohne Ammoniak dagegen liegen die Werte um ca. 10 % höher, was den Schluss zulässt, dass das Ammoniak den Kohlenstoff verdrängt. Bestätigt wird das durch die Stickstoffbestimmung, bei denen die Gehalte von Stickstoff bei den Proben mit Ammoniak ca. 5 -10 % höher liegen als bei den Proben ohne Ammoniak. Die Mengenverhältnisse liegen bei den Proben ohne Ammoniak bei etwa Si:C:N \approx 1:2:0,7 (Si2-A) und Si:C:N \approx 1:2:1 (Si2-B) und bei den restlichen Proben bei etwa Si:C:N \approx 1:2:0,3.

Auch für Serie Si2 (Tab. 18) werden mittels ESMA prozentual andere Ergebnisse erhalten, die Trends jedoch aus der XPS-Analyse im Rahmen der Messungenauigkeiten übernommen. Der Siliziumwert liegt hierbei relativ konstant bei etwa 17-20 %. Eine Übereinstimmung mit den Werten aus der Analyse mittels XPS zeigt dagegen der Kohlenstoff auf. Auch bei der Serie Si2 wird mittels ESMA mehr Stickstoff nachgewiesen als mittels XPS, der Wert liegt bei den Proben mit Ammoniak bei etwa 36-43 % und bei den Proben ohne Ammoniak bei 20- 25 %. Weiterhin ist auch bei diesen Proben eine nur geringe Sauerstoffverunreinigung ersichtlich. Für die Proben mit Ammoniak lassen sich die Mengenverhältnisse mit Si:C:N \approx 1:3:2,5 (Si2-A) und Si:C:N \approx 1:2,5:3 (Si2-B) angeben und für die Proben ohne Ammoniak Si:C:N \approx 1:3:1.

Probe	Si / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
Si2-A	17	45	36	1
Si2-B	17	38	43	1
Si2-C	18	56	25	1
Si2-D	19	59	20	2
Si2-E	16	61	20	3

Tab. 18: Elementaranalyse (ESMA) der Si_CN_y-Probenserie Si2 (Ausgangssubstanz HMDS). Hilfsgase und Temperaturen: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600 °C (Si2-A) und 700 °C (Si2-B) und Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si2-C), 600 °C (Si2-D) und 800 °C (Si2-E).

Als Ergebnis der Oberflächen-Analyse der Serie Si3 mittels XPS (Tab. 19) ist festzustellen, dass der Siliziumgehalt bei ca. 25 % für die Proben mit niedriger Synthesetemperatur liegt und für die Proben mit hoher Synthesetemperatur dagegen etwas höher bei ca. 30 % liegt. Der Gehalt an Kohlenstoff fällt mit ansteigender Synthesetemperatur von ca. 42 % auf ca. 31 % ab, was auf einen fallenden Anteil an Si-C-Bindungen schließen lässt. Weiterhin ist eine gegenläufige Tendenz bei Stickstoff festzustellen: Im Fall der bei niederen Temperaturen hergestellten Proben ist kaum Stickstoff vorhanden (ca. 5 %), bei den Proben mit hoher Synthesetemperatur wurden dagegen Werte von ca. 21 % erreicht, was auf einen Anstieg an Si-N-Bindungen schließen lässt. Ebenso ist ein Anstieg der Werte für Sauerstoff festzustellen. Für die Proben Si3-A und Si3-B kann das Verhältnis Si:C:N \approx 1:2:0,5 und für die Proben Si3-C und Si3-D das Verhältnis Si:C:N \approx 1:1:0,7 angegeben werden.

Tab. 20 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalysen aus der ESMA für die Serie Si3. Zwar geben auch die Werte aus der ESMA ähnliche Trends wie aus der XPS wieder, jedoch besteht hier eine deutliche Diskrepanz in den Mengenangaben aller Elemente.

Die Proben weisen im Vergleich zur XPS deutlich weniger Silizium auf, die Werte bewegen sich im Bereich von etwa 2-6 %. Die Werte für Kohlenstoff sind ähnlich zu den Werten aus der XPS, jedoch zum Teil deutlich niedriger. Wesentlich höher dagegen liegen die Werte für Stickstoff, dessen Werte von etwa 42-58 % streuen. Im Gegensatz zu dem Ergebnis der anderen beiden SiC_xN_y -Serien wird hier eine höhere Sauerstoffverunreinigung festgestellt, die mit zunehmender Synthesetemperatur abnimmt. Für die Proben Si3-A und Si3-B kann ein Kohlenstoff-zu-Stickstoffverhältnis von etwa 3:4 und für die Proben Si3-C und Si3-D ein Verhältnis von etwa 1:2 angegeben werden.

Probe	Si / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
Si_3N_4	43	10	37	10
SiC	39	47		14
Si3-A	22	41	5	32
Si3-B	25	42	5	28
Si3-C	30	36	21	13
Si3-D	29	31	21	19

Tab. 19: Elementaranalyse (XPS) der SiC_xN_y -Probenserie Si3 (Ausgangssubstanz HMCTS) sowie der Referenzmaterialien. Hilfsgase und Temperaturen: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C) und Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

Probe	Si / Atom-%	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%
Si3-A	2	32	45	20
Si3-B	4	35	42	20
Si3-C	6	28	52	14
Si3-D	7	29	58	7

Tab. 20: Elementaranalyse (ESMA) der SiC_xN_y -Probenserie Si3 (Ausgangssubstanz HMCTS). Hilfsgase und Temperaturen: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C) und Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

In Abb. 53 ist das ternäre Diagramm für Si:C:N gezeigt, in dem die Elementzusammensetzungen der Proben eingetragen sind. Wie bereits im Kapitel 4.1.3. für das B:C:N-Diagramm besprochen, entstammen die in diesem ternären Diagramm enthaltenen Werte der Elementaranalyse mittels ESMA. Aufgrund höherer Sauerstoffverunreinigung können auch in diesem Diagramm nicht alle Proben

eingetragen werden; es fehlen die Proben Si3-A bis Si3-D, die mittels der Ausgangssubstanz HMCTS hergestellt wurden.

Die Proben der Serien Si1 und Si2, die alle mittels der Ausgangssubstanz HMDS synthetisiert wurden, zeigen für das Silizium einen nahezu konstanten Anteil von etwa 20 %. Weniger konstant verteilt sind die jeweiligen Werte von Kohlenstoff und Stickstoff. Aufgrund der relativ konstanten Verteilung von Silizium ergibt die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff jedoch immer Werte um die 80 %. Ein interessanter Effekt zeigt sich jedoch bei den Proben der Serie Si2 insofern, dass das Hilfsgas Ammoniak einen Einfluss auf die Produktzusammensetzung ausübt, da sich ähnlich wie bei den BC_xN_y -Proben zwei Gruppierungen ausbilden: Proben mit Zusatz an Ammoniak bei der Synthese (Si2-A und Si2-B) und Proben ohne Ammoniakzusatz bei der Synthese (Si2-C bis Si2-E).

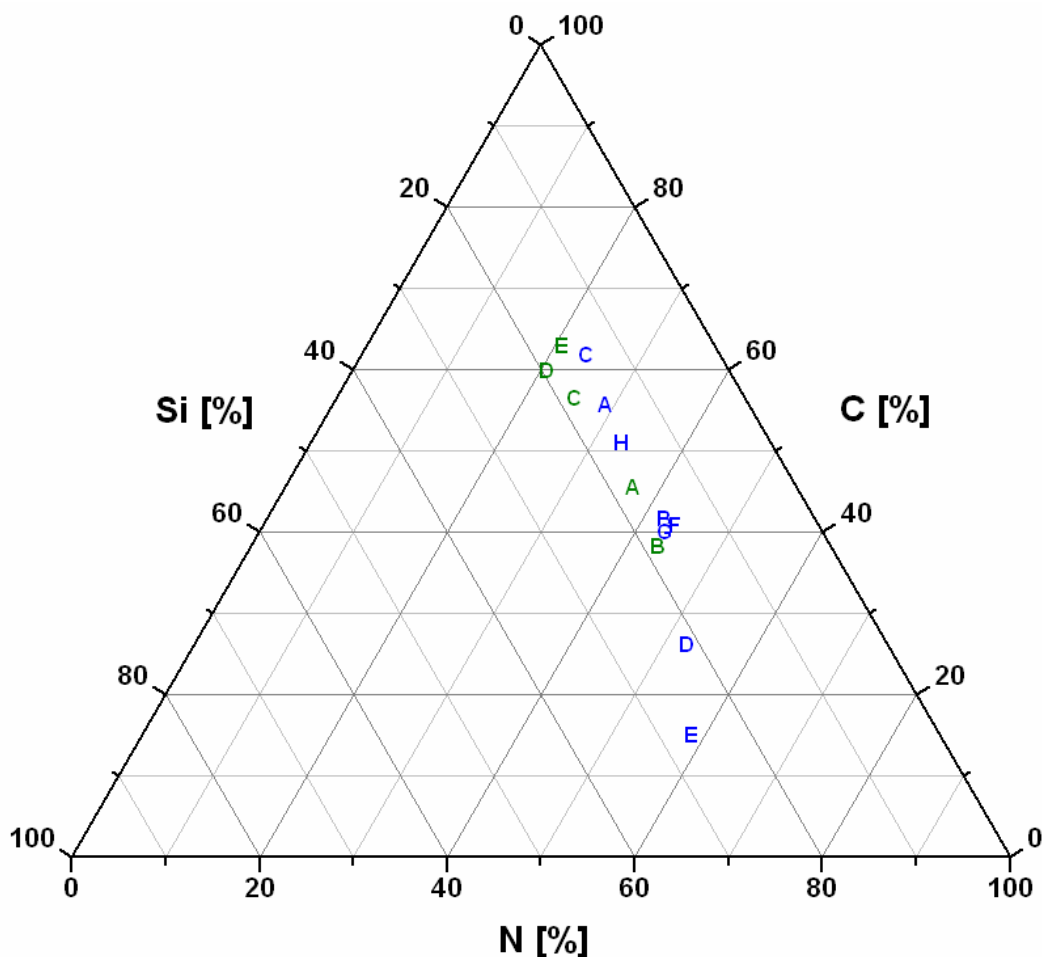


Abb. 53: Ternäres Diagramm Si:C:N mit eingezeichneten Werten aus der ESMA für Proben mit Ausgangssubstanz HMDS. Blau: Proben der Serie Si1 mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (A), 500 °C (B) und 600 °C (C) sowie mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (D), 400 °C (E und F), 500 °C (G) und 600 °C (H). Grün: Proben der Serie Si2 mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600 °C (A) und 700 °C (B) sowie mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (C), 600 °C (D) und 800 °C (E).

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Borcarbonitrid (BC_xN_y)

5.1.1. BC_xN_y -Serie aus Triethylaminoboran (B1)

In dieser Serie sind durch die NEXAFS- und XPS-Messungen (Abb. 54 und 55) zwei Gruppen von Proben zu erkennen: Zum einen Proben, die ohne Ammoniak hergestellt wurden (B1-A bis B1-C), sowie Proben, die sich im Anteil des zugesetzten Ammoniaks unterscheiden (B1-D bis B1-H).

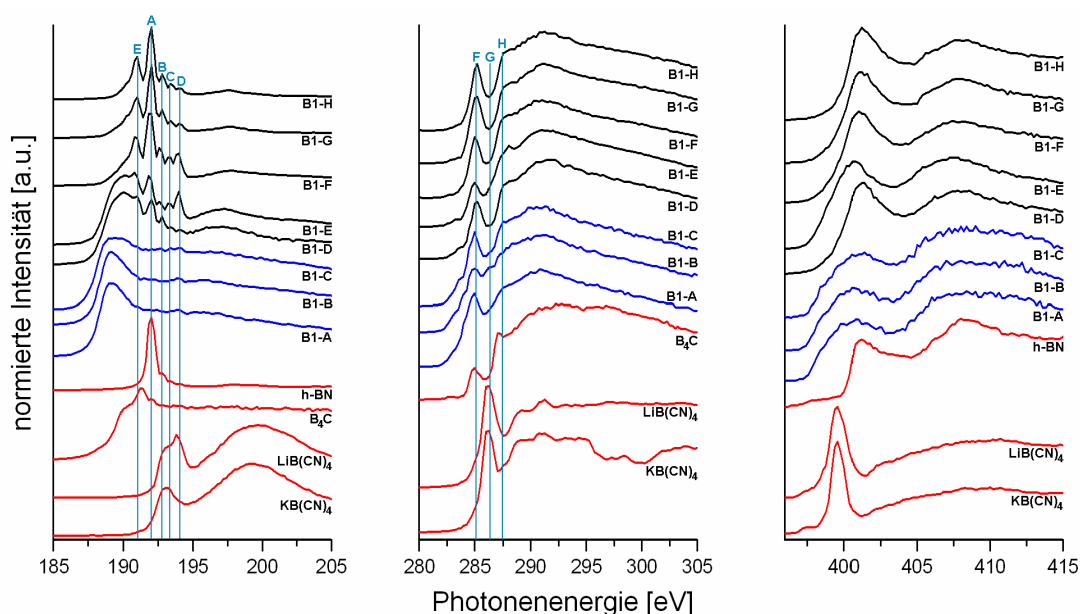


Abb. 54: B-K-, C-K- und N-K-Spektren der BC_xN_y -Probenreihe B1 (Ausgangssubstanz TEAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfgase: Helium (B1-A, blau), Stickstoff (B1-B, blau), kein Hilfgas (B1-C, blau) und verschiedene Partialdrücke an Ammoniak (B1-D bis B1-H, schwarz).

Proben hergestellt ohne Ammoniak

Die B-K- und B1s-Spektren der Proben ohne Ammoniak (B1-A bis B1-C) weisen Ähnlichkeiten zu den Referenzspektren des B_4C auf, so dass davon auszugehen ist, dass in diesen Proben überwiegend B-C-Bindungen vorhanden sind. Dies ist insofern überraschend, als in der verwendeten Ausgangssubstanz $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}=\text{BH}_3$ (TEAB) im Gegensatz zu den Produkten keine B-C-Bindung vorgegeben ist. Damit kann man davon ausgehen, dass bei den relativ hohen Synthesetemperaturen von 700 °C die

Ausgangssubstanz in Ionen und/oder Atome aufgespalten wird. Aufgrund des dabei entstehenden Überschusses an Kohlenstoffatomen bilden sich zusammen mit den Boratomen B-C-Bindungen aus. Jedoch zeigt die höher energetisch liegende Flanke der B1s-Spektren, dass auch ein kleiner Anteil an B-N-Bindungen vorhanden sein muss. In den B-K-Spektren zeigt sich außerdem, dass die Ausgangssubstanz TEAB zusammen mit den Hilfgasen eine B-C-Bindung zu bevorzugen scheint.

Die C-K- und C1s-Spektren zeigen, dass in den Proben sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Des Weiteren zeigen die C1s-Spektren, dass C-B- und C-N-Bindungen vorhanden sind. In den C-K-Spektren sind die C-B-Bindungen nicht eindeutig zu bestimmen, auch wenn das C-K-Spektrum vom B_4C Ähnlichkeiten im Kurvenverlauf zu denen der Messproben aufweist. Ebenso zeigen die C-K-Spektren der Messproben bei etwa 286,5 eV ein Minimum auf, so dass die C-N-Bindungen aus den C1s-Spektren in den C-K-Spektren nicht bestätigt werden können – allerdings können sie auch nicht ausgeschlossen werden.

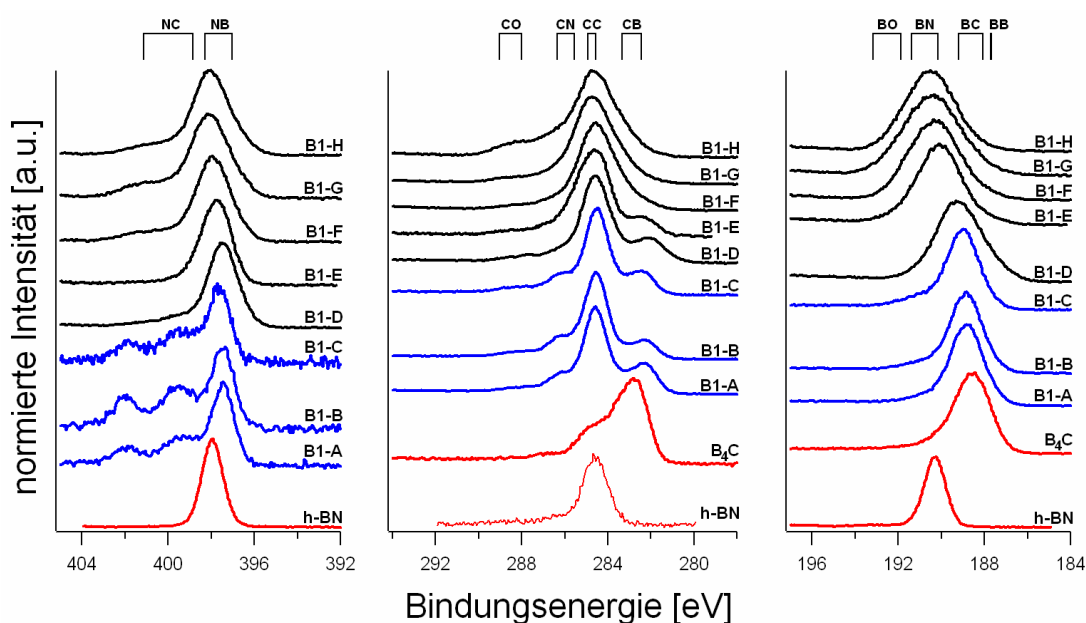


Abb. 55: N1s-, C1s- und B1s-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B1 (Ausgangssubstanz TEAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfgase: Helium (B1-A, blau), Stickstoff (B1-B, blau), kein Hilfgas (B1-C, blau) und verschiedene Partialdrücke an Ammoniak (B1-D bis B1-H, schwarz).

Durch die N-K- und N1s-Spektren wird deutlich, dass in den Proben nur geringe Anteile an Stickstoff vorliegen. Dies zeigen vor allem die N1s-Spektren anhand der niedrigen Impulszahl. In diesen Spektren sind vor allem N-B-Bindungen zu sehen, wie sich durch den Vergleich mit dem h-BN ergibt. Auch das korrespondierende N-K-Spektrum lässt die N-B-Bindung vermuten, da die N-K-Spektren der Proben dem des h-BN ähnlich sind. Allerdings bleibt festzustellen, dass die N-K-Spektren der Proben stark verbreitert sind, weswegen von einer geringen Kristallinität ausgegangen werden kann. Des

Weitern sind im π^* -Bereich der N-K-Spektren N-C-Bindungen zu vermuten. Zwei verschiedene N-C-Bindungen treten auch den N1s-Spektren auf, wobei das Signal bei 402 eV von einer N-O-Bindung herrühren kann.

Unterschiedliche Ergebnisse werden für die beiden Elementarbestimmungen für diese Proben erhalten. Die Proben zeigen an der Oberfläche relativ wenig Stickstoff auf. Dagegen ist laut ESMA in der Tiefe mehr Stickstoff enthalten. Ein umgekehrtes Bild ergibt sich beim Sauerstoff, da beim Vergleich der ESMA- und XPS-Messungen an der Oberfläche mehr Sauerstoff enthalten ist als im Innern. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Oberflächen der Proben durch Lagerung und/oder Transport oxidiert sind. Die Werte für Kohlenstoff und Bor liegen bei beiden Methoden in derselben Größenordnung, sind jedoch im Innern etwas niedriger als an der Oberfläche.

Proben hergestellt mit Ammoniak

Durch Zugabe von wenig Ammoniak verlagert sich die Produktzusammensetzung. Bei den Proben B1-D und B1-E ist in den B-K-Spektren die Ausbildung weiterer separater Signale zu erkennen, des Weiteren verschiebt sich der Kantenbeginn zu höheren Energien. In den B1s-Spektren verbreitern sich die Signale, zusätzlich findet eine Verschiebung in Richtung der B-N-Bindung statt, was bei Probe B1-E deutlich ausgeprägt ist. Demnach ist bei den Proben ein Übergang vom B-C- zum B-N-Bindungscharakter zu verzeichnen. Wird der Ammoniakpartialdruck im Synthesegemisch weiter erhöht (B1-F bis B1-H), sind in den B1s-Spektren fast nur noch B-N-Bindungen zu erkennen, die aufgrund der Verbreiterung an beiden Flanken noch Anteile von B-C- und B-O-Bindungen erkennen lassen. Ebenso sind in den B-K-Spektren die aufgespalteten B-N-Signale sowie ein neues B-C-Signal zu erkennen. Somit treten B-C- und B-N-Bindungen gleichzeitig auf.

Die C1s-Spektren zeigen, dass mit zunehmendem Ammoniakpartialdruck das separate Signal für die B-C-Bindungen abnimmt, stattdessen wird das Signal für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffe dominierend. Aufgrund der relativ hohen Halbwertsbreite der einzelnen Signale ist aber weiterhin auch von B-C-Bindungen auszugehen. Gleiches gilt für die C-N-Bindungen. Zusätzlich fällt auf, dass mit ansteigendem Ammoniakgehalt Sauerstoff in die Proben eingebracht wird, was durch das zusätzliche Signal bei etwa 288 eV deutlich wird. In den C-K-Spektren ist zu sehen, dass mit zunehmendem Ammoniakpartialdruck der Anteil von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff größer wird. Dies zeigt sich daran, dass das π^* -Signal im Vergleich zum σ^* -Signal mit Erhöhung des Ammoniakgehalts zunimmt.

Die Proben zeigen in den N-K-Spektren auch Ähnlichkeiten zum h-BN auf. Im Gegensatz zu den Proben ohne Ammoniak sind die N-K-Spektren der Proben mit Ammoniak schmaler und zeigen ein „Peaking“, das als Anzeichen für eine höhere Kristallinität gewertet werden kann. Auch die N1s-Spektren zeigen das Vorhandensein der B-N-Bindung auf. Aufgrund der besseren Statistik ist auch ein höherer Anteil an Stickstoffbindungen zu vermerken. Bei höher werdenden Ammoniakgehalten werden bei 402 eV N-C-Bindungen erkennbar, die allerdings auch N-O-Bindungen entsprechen könnten. Da mit höherem Ammoniakanteil auch mehr Sauerstoff in die Proben eingebracht wird, was in den C1s-Spektren zu einem C-O-Signal führt, ist die N-O-Bindung in diesem Fall wahrscheinlicher.

Bei der Analyse der elementaren Zusammensetzung zeigt sich für diese Proben ein ähnliches Bild wie für den Proben ohne Ammoniakzusatz. Für den Borgehalt liefern XPS und ESMA Ergebnisse in der gleichen Größenordnung. Anders sieht es dagegen beim Kohlenstoff aus: Im Innern wird deutlich weniger Kohlenstoff erhalten als an der Oberfläche, da im Innern keine Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffverbindungen vorhanden ist. Dagegen sind die Werte, die im Innern für Stickstoff erhalten werden höher, als an der Oberfläche. Bei beiden Methoden wird außerdem eine Sauerstoffverunreinigung festgestellt, die jedoch an der Oberfläche eine Größenordnung höher ist, als im Innern, was durch die Oxidation der Probenoberflächen erklärt werden kann. Der prinzipiell höhere Sauerstoffgehalt im Vergleich zu den Proben ohne Ammoniak kann durch die Zugabe von Ammoniak während der Synthese erklärt werden: Ammoniak ist hygroskopisch und lagert bei der technischen Handhabung gerne Wasser ein, so dass bei höherem Partialdruck von Ammoniak verstärkt Sauerstoff in die Synthese eingetragen wird.

5.1.2. BC_xN_y -Serie aus Trimethylaminoboran (B2)

Für die BC_xN_y -Serie B2 wurde als Ausgangssubstanz TMAB verwendet. Da sich das Ausgangsmaterial zu dem in der Serie Si1 verwendeten TEAB nur durch drei Methylengruppen unterscheidet, fallen die Ergebnisse in den beiden Serien ähnlich aus. Somit können aus den NEXAFS- und XPS-Messungen (Abb. 56 und 57) auch in dieser Probenreihe zwei Gruppen von Proben ermittelt werden, die sich in der Synthese vom Anteil von Ammoniak unterscheiden.

Proben hergestellt ohne Ammoniak

Die Proben B2-A bis B2-C zeigen in den B-K- und B1s-Spektren Ähnlichkeiten zum B_4C auf, so dass auch bei diesen Proben von B-C-Bindungen ausgegangen werden kann. Außerdem scheinen in den B1s-Spektren aufgrund der großen Halbwertsbreite der Signale B-N-Bindungen möglich zu sein. Im Gegensatz zu den Proben der Serie B1, die ohne Zugabe von Ammoniak hergestellt wurden, ist hier kein Effekt der Hilfsgase zu erkennen. Für die C-K- und C1s-Spektren gilt im Wesentlichen das

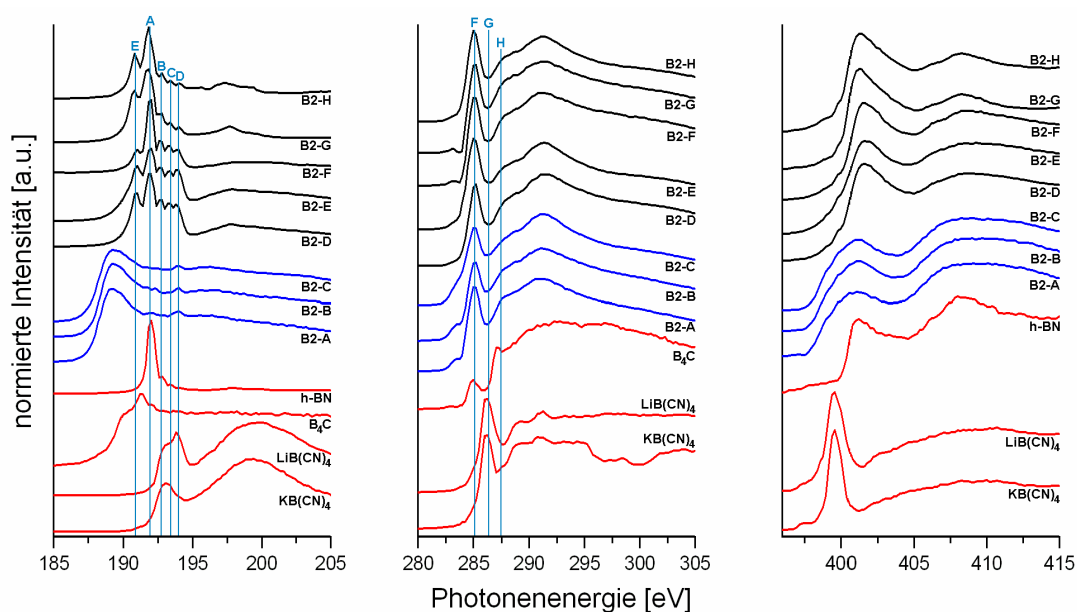


Abb. 56: B-K-, C-K- und N-K-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B2-A, blau), Stickstoff (B2-B, blau), kein Hilfsgas (B2-C, blau) und verschiedene Partialdrücke an Ammoniak (B2-D bis B2-H, schwarz).

Gleiche, wie für die Proben der Serie B1: Es liegen sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff, sowie C-B-Bindungen vor. Des Weiteren sind auch C-N-Bindungen zu erwarten (hochenergetische Flanke in den B1s-Spektren). Die N-K-Spektren zeigen wie in Serie B1 relativ stark verbreiterte Signale, die N-B-Bindungen entsprechen können. Auch die N1s-Spektren geben ein ähnliches Ergebnis wie in Serie B1 wieder: Zu sehen sind N-B- und N-C-Bindungen. Im Vergleich zu Serie B1 fehlt das Signal bei 402 eV. Aufgrund der niedrigen Impulszahl ist davon auszugehen, dass wenig Stickstoff in den Produkten vorliegt.

Für die Proben B2-A bis B2-C werden sowohl an der Oberfläche als auch in der Tiefe ähnlich Werte für Bor erhalten. Für den Kohlenstoff werden im Innern (ESMA) etwas niedrigere Werte erhalten als an der Oberfläche (XPS), was auf Kohlenwasserstoffverunreinigungen in der Oberfläche schließen lässt. Es zeigt sich

außerdem, dass im Innern mehr Stickstoff zu sein scheint als an der Oberfläche. Die Sauerstoffwerte sind im Innern wesentlich niedriger.

Proben hergestellt mit Ammoniak

Bei den Proben B2-D bis B2-H ist kein Übergangsbereich in den B-K-Spektren zu erkennen. Schon bei kleinen Ammoniakpartialdrücken bildet sich die Struktur von vier B-N- und einem B-C-Signal in den B-K-Spektren aus. Des Weiteren zeigen die korrespondierenden B1s-Spektren hauptsächlich B-N-Bindungen. Jedoch weisen die Signale so hohe Halbwertsbreiten auf, dass auch der Bereich von B-C- und B-O-Bindungen abgedeckt ist. Mit höher werdendem Ammoniakpartialdruck werden die Signale schmaler, so dass der Eindruck erweckt wird, dass B-N-Bindungen bevorzugt werden. In den B-K-Spektren äußert sich das dadurch, dass das Signal „A“ gegenüber den Signalen „B“ bis „D“ dominierend wird. Die Ergebnisse der C-K- und C1s-Spektren stimmen weitestgehend mit denen der Proben der Serie B1 überein, die unter Zusatz von Ammoniak hergestellt wurden: Es liegt sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff vor und der Anteil an C-B-Bindungen schwindet mit höher werdendem Ammoniakpartialdruck.

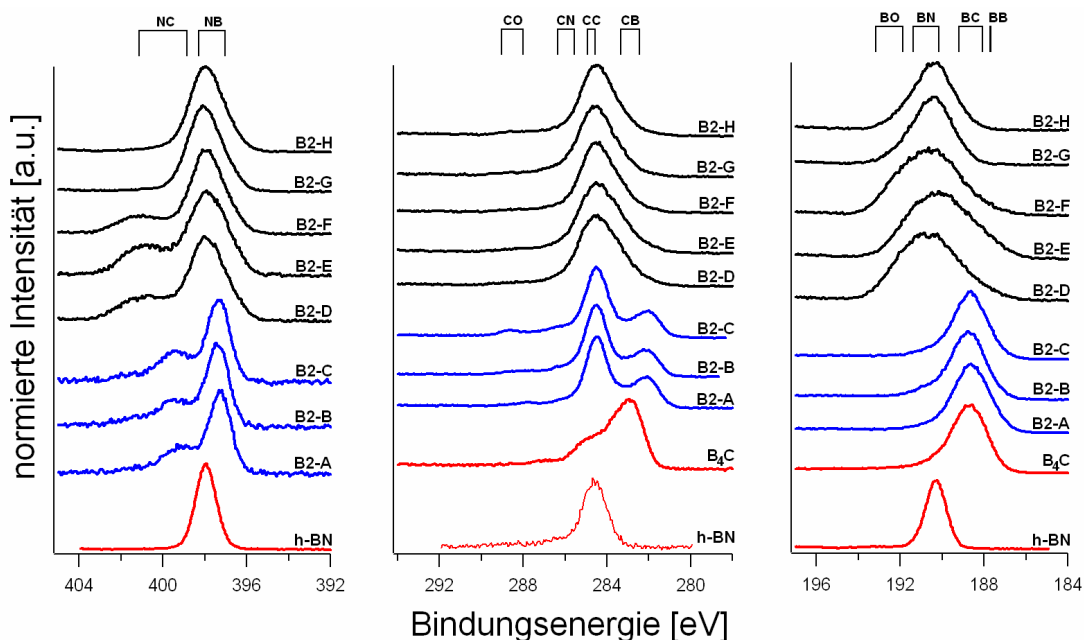


Abb. 57: N1s-, C1s- und B1s-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B2 (Ausgangssubstanz TMAB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Helium (B2-A, blau), Stickstoff (B2-B, blau), kein Hilfsgas (B2-C, blau) und verschiedene Partialdrücke an Ammoniak (B2-D bis B2-H, schwarz).

C-N-Bindungen sind nicht auszuschließen. In den N-K- und N1s-Spektren lassen sich wiederum Hinweise auf B-N-Bindungen finden, die dem h-BN entsprechen. Aufgrund

der besseren Statistik der N1s-Spektren ist festzustellen, dass mehr Stickstoffverbindungen als bei den Proben ohne Ammoniakzusatz vorhanden sind und dass die Intensität des C-N-Signals mit höher werdendem Ammoniakanteil abnimmt.

Bei den Proben B2-D bis B2-H ist der Wert für den Boranteil an der Oberfläche und im Innern in etwa gleich. Jedoch zeigt sich mittels ESMA, dass im Innern wesentlich weniger Kohlenstoff vorhanden ist als an der Oberfläche. Des Weiteren zeigt die ESMA bei den Proben B2-D bis B2-F ebenfalls mehr Stickstoff im Innern als bei der XPS. Niedriger dagegen ist der Sauerstoffwert für diese drei Proben im Innern. Anders bei den Proben B2-G und B2-H: Für diese Proben ist die Abweichung für den Stickstoffwert bei beiden Analyseverfahren nicht sehr hoch. Jedoch wird für diese Proben im Innern eine erhebliche Sauerstoffverunreinigung festgestellt.

5.1.3. BC_xN_y -Serie aus Trimethylborazin (B3)

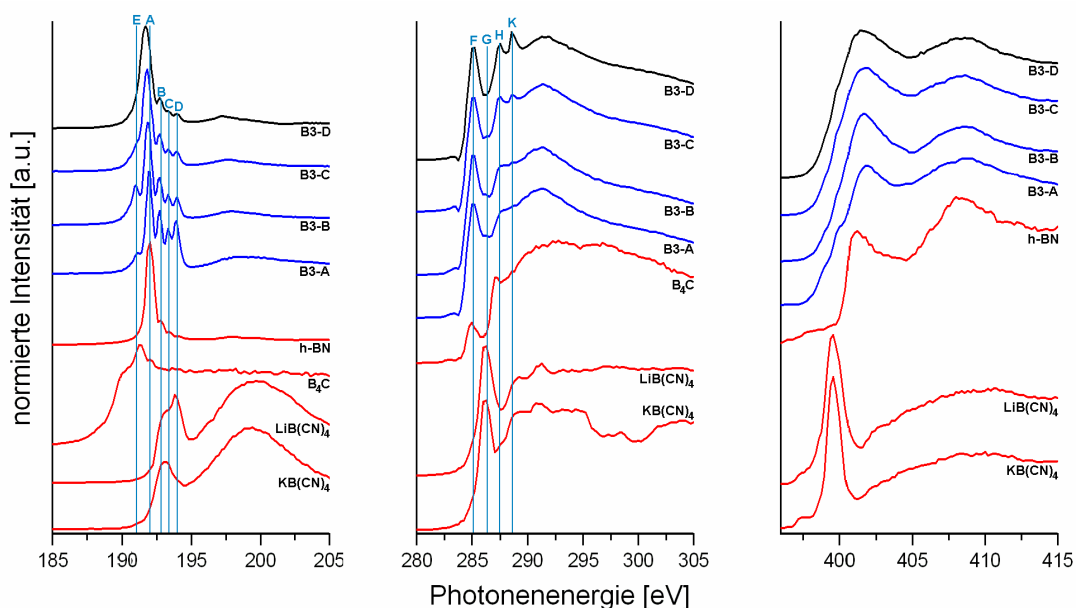


Abb. 58: B-K-, C-K- und N-K-Spektren der BC_xN_y -Probenserie B3 (Ausgangssubstanz TMB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A, blau), Helium (B3-B, blau), Stickstoff (B3-C, blau) und Ammoniak (B3-D, schwarz).

Die B-K- (Abb. 58) und B1s-Spektren (Abb. 59) zeigen vorrangig das Vorhandensein von B-N-Bindungen. Allerdings sind in den B1s-Spektren die Signale stark verbreitert, was auf Anteile von B-O-Bindungen, vor allem bei den Proben B3-A und B3-B, schließen lässt. Die B-O-Bindungen sind auch in den B-K-Spektren anhand des Signals „D“ zu erkennen. Des Weiteren sind Signale von B-C-Bindungen an den

niederenergetischen Flanken der B1s-Signale zu vermuten. Dies kann dadurch gestützt werden, dass bei den Proben B3-A und B3-B in den B-K-Spektren das Signal „E“ zu sehen ist, das durch B-C-Bindungen entsteht. Mit dem Einsatz von stickstoffhaltigen Hilfsgasen (Stickstoff bei Probe B3-C, Ammoniak bei Probe B3-D) verschwindet dieses Signal im Untergrund, somit verschiebt sich die Produktzusammensetzung in Richtung h-BN.

In allen Proben ist sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff bzw. sind Kohlenwasserstoffe festzustellen, was in den C-K- und C1s-Spektren zu erkennen ist. C-B-Bindungen sind durch die breiten Ausläufer in den niederenergetischen Flanken in den C1s-Spektren zu vermuten. Auch ist in den C1s-Spektren mit aufsteigender Probenbenennung entsprechend dem Zusatz der Hilfsgase Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Ammoniak eine Intensitätszunahme der C-O-Bindungen zu beobachten. Die Identifizierung von phenolischen, carboxylischen und chinonischen Verbindungen in den C-K-Spektren bei den Proben B3-C und B3-D unterstützt diese Interpretation. Auffällig ist, dass mit einem Anstieg der Intensitäten der Signale für C-O-Bindungen ein Rückgang der Intensitäten der Signale für B-O-Bindungen beobachtet wird. Folglich ist in der gegebenen Probenreihenfolge ein Wechsel der Bindungstendenz des Sauerstoffs von B-O-Bindungen hin zu C-O-Bindungen festzustellen. C-N-Bindungen sind sowohl in den C-K- als auch in den C1s-Spektren zu vermuten, sind aber durch intensive Nachbarsignale überlappt.

Ähnlich wie die B-K- und B1s-Spektren zeigen die N-K- und N1s-Spektren Ähnlichkeiten zum Referenzmaterial h-BN. Jedoch sind die Signale der Proben in den N-K-Spektren verbreitert, wodurch eine geringere Kristallinität zu vermuten ist. Zusätzlich ist in den N1s-Spektren eine niedrigere Impulszahl bei den Proben B3-A und B3-B zu verzeichnen, was auf einen geringeren Anteil von Stickstoffbindungen schließen lässt. Zusätzlich sind die N1s-Signale an der höherenergetischen Flanke stark verbreitert, wodurch sich N-C- und/oder N-O-Bindungen vermuten lassen. Dies unterstützt die Beobachtung aus den B1s-Spektren, dass keine reinen B-N-Bindungen in den Proben vorliegen.

Bei der Elementaranalyse mittels XPS wurde an der Oberfläche für Bor der niedrigste Wert in der Probe gefunden, die mit Wasserstoff als Hilfsgas hergestellt wurde (B3-A). Ein wenig höher und nahezu identisch sind die Werte für die Proben B3-B (Helium) und B3-C (Stickstoff). Der höchste Wert wird für Probe B3-D gefunden, bei der Ammoniak als Hilfsgas eingesetzt wurde. Die mittels ESMA erhaltenen Werte für das Innere erscheinen höher als an der Oberfläche, die Tendenzen aus den Beobachtungen aus der XPS können jedoch übernommen werden.

Diese Tendenzen lassen sich auch für Stickstoff feststellen: Der kleinste Wert wurde hier bei Zusatz von Wasserstoff (Probe B3-A) gefunden, der höchste bei Zusatz von Ammoniak (Probe B3-D). Dies gilt sowohl für die Oberfläche als auch für das Innere. Im Innern liegen jedoch die Stickstoffwerte wie schon bei den anderen beiden Serien B1 und B2 deutlich höher. Des Weiteren muss gesagt werden, dass der Stickstoffgehalt mit Zugabe von Stickstoff und Ammoniak ansteigt. Ammoniak ist im Vergleich zu Stickstoff jedoch weniger chemisch stabil, daher kann durch Verwendung des Hilfsgases Ammoniak etwas mehr Stickstoff in die Verbindung eingebaut werden im Vergleich zum Hilfsgas Stickstoff.

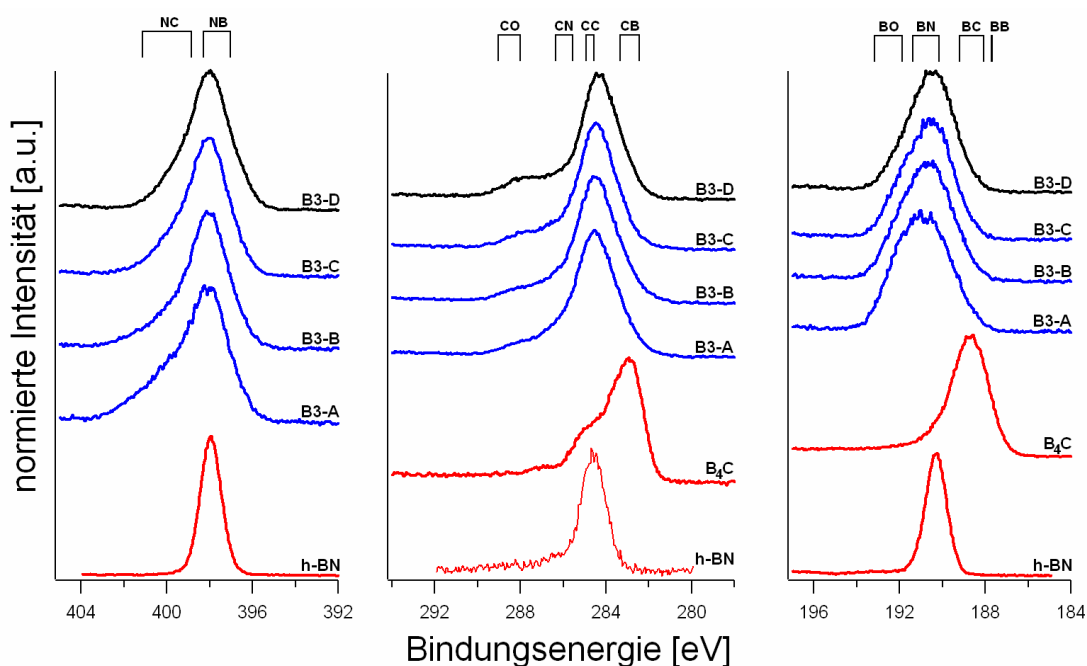


Abb. 59: N1s-, C1s- und B1s-Spektren der BC_xN_y-Probenserie B3 (Ausgangssubstanz TMB) sowie der Referenzmaterialien (rot). Zugeführte Hilfsgase: Wasserstoff (B3-A, blau), Helium (B3-B, blau), Stickstoff (B3-C, blau) und Ammoniak (B3-D, schwarz).

Ein gegensätzlicher Trend im Vergleich zum Bor und zum Stickstoff ist für den Kohlenstoffgehalt festzustellen, der bei Probe B3-D am kleinsten ist und bei Probe B3-A am größten. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Kohlenstoff aus dem Produkt durch Zugabe von Stickstoff bzw. Ammoniak verdrängt wird. Weniger Kohlenstoff wird im Innern nachgewiesen, da hier auch die Verunreinigung auf der Oberfläche nicht erfasst wird.

Des Weiteren wird im Innern eine geringere Sauerstoffverunreinigung als an der Oberfläche festgestellt.

5.2. Siliziumcarbonitrid (SiC_xN_y)

5.2.1. SiC_xN_y -Serie aus Hexamethyldisilazan (Si1)

Hergestellt wurden in der Serie Si1 zwei Probengruppen unter Verwendung der Ausgangssubstanz HMDS: Die Proben Si1-A bis Si1-C wurden mit Helium als Hilfsgas hergestellt, die Proben Si1-D bis Si1-H mit dem Hilfsgas Stickstoff. Jedoch wurden für beide Probengruppen ähnliche Ergebnisse erhalten.

Bei den Proben liegen aufgrund der Si2p-Spektren (Abb. 61) sowohl Si-N- als auch Si-C-Bindungen vor. Die Si-K-Spektren (Abb. 60) zeigen hingegen eher Si-N-Bindungen an. Die Si-K-Kante ist bei den Proben im Vergleich zum Si_3N_4 jedoch um einige eV zu niedrigeren Energien hin verschoben. Wird die Synthesetemperatur erhöht, verschiebt sich die Kante zu etwas höheren Energien in Richtung der Kante des Si_3N_4 . Somit bleibt festzustellen, dass sich eine Erhöhung der Synthesetemperatur dahingehend auswirkt, dass vermehrt Si-N-Bindungen ausgebildet werden. Dem jedoch steht entgegen, dass sich nach den Elementarbestimmungen mittels XPS und ESMA ergibt, dass mit zunehmender Synthesetemperatur weniger Stickstoff im Vergleich zum Silizium abgeschieden wurde. Stattdessen ist ein erhöhter Anteil an

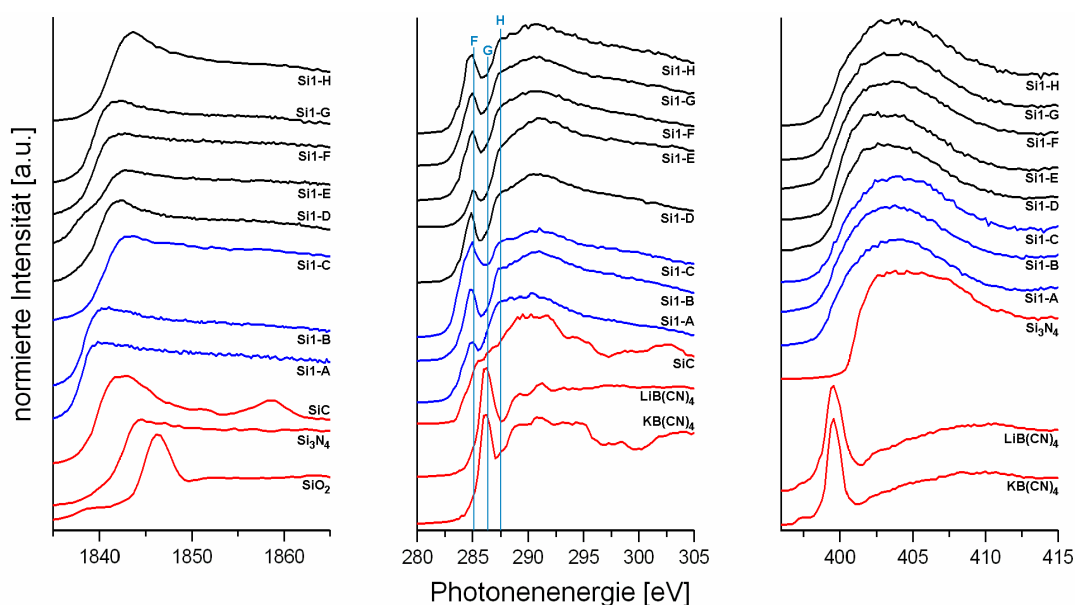


Abb. 60: Si-K-, C-K- und N-K-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600 °C (Si1-C). Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500 °C (Si1-G) und 600 °C (Si1-H).

Kohlenstoffbindungen zu verzeichnen. Dies wiederum bedeutet, dass die Si-K-Spektren dieser Proben zwar eine Kurvenform haben, die dem Referenzmaterial Si_3N_4

ähnlich sehen, jedoch auch Si-C-Bindungen vorhanden sein müssen, deren Signale in den Spektren überlagert sind. Zum Vergleich wurde das Spektrum von SiC ebenfalls aufgenommen. Dessen Kurvenform ist bei den Probenspektren nicht zu erkennen,

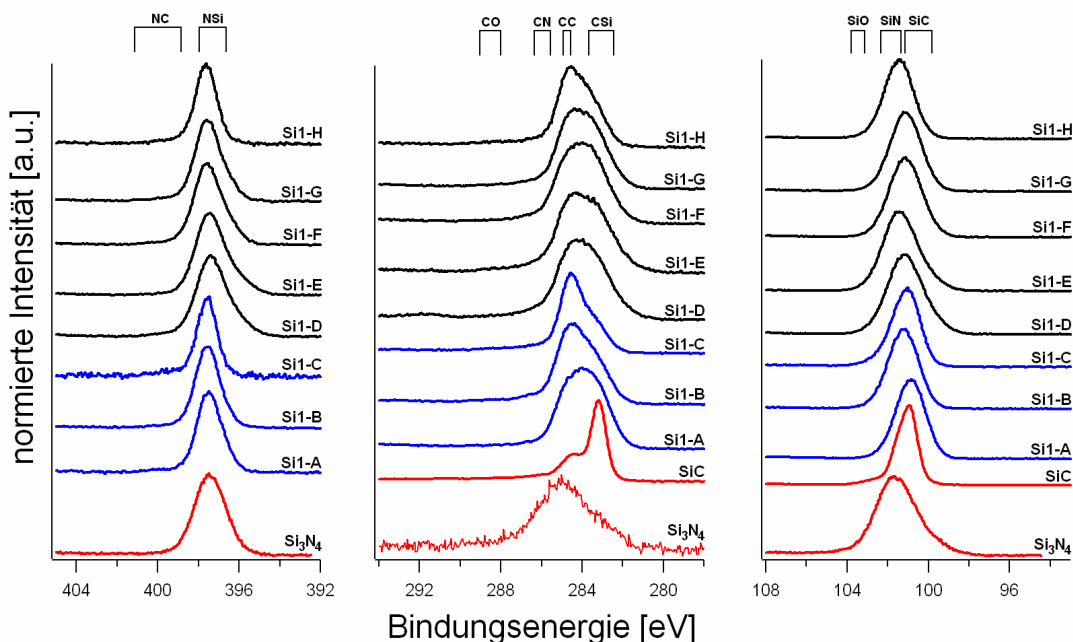


Abb. 61: N1s-, C1s- und Si2p-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si1 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si1-A), 500 °C (Si1-B) und 600 °C (Si1-C). Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 300 °C (Si1-D), 400 °C (Si1-E und Si1-F), 500 °C (Si1-G) und 600 °C (Si1-H).

jedoch stimmt die Kantenlage mit den Proben in etwa überein. Die Verschiebung der Si-K-Kanten zu niedrigeren Energien kann somit vermutlich mit Si-C-Bindungen in Zusammenhang gebracht werden. Die Si-C-Bindungen in den Proben entsprechen jedoch keinen Bindungen, wie sie im SiC selbst vorliegen. Für diese Proben kann das gleichzeitige Vorhandensein von Si-C- und Si-N-Bindungen angenommen werden. Ein Hinweis auf Si-C-Bindungen ist in den C1s-Spektren zu erkennen. Hier liegen C-Si-Bindungen neben sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffbindungen vor. Auch diese C-Si-Bindungen entsprechen keiner Bindung des SiC, da SiC ein scharfes Signal bei 283 eV aufzeigt, während die C-Si-Bindungen in den Proben leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Auffallend ist der Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff, der im C1s-Spektrum – und auch im C-K-Spektrum – identifiziert werden kann. Es ist ersichtlich, dass mit ansteigender Synthesetemperatur mehr sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff im Vergleich zu den Si-C-Bindungen gebildet wird. Des Weiteren sind in den C-K-Spektren kaum Ähnlichkeiten zu denjenigen der gemessenen Referenzmaterialien festzustellen. Allerdings ist eine Tendenz zur Kurvenform des SiC festzustellen.

Die N-K-Spektren zeigen aufgrund der Kurvenform das Vorhandensein von N-Si-Bindungen. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Kantenbeginn um einige eV zu niedrigeren Energien verschoben ist. Der Vergleich mit den Tetracyanoboraten lässt hier $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindungen vermuten, was jedoch durch die N1s-Spektren nicht bestätigt werden kann, da in diesen Spektren kein entsprechendes Signal zu finden ist. Auch die N1s-Spektren enthalten Signale für N-Si-Bindungen und zeigen somit deren Vorhandensein. Gerade bei den N1s-Spektren wird jedoch deutlich, dass der Anteil an Stickstoff mit zunehmender Synthesetemperatur abnimmt, was vor allem bei den Proben verwunderlich ist, bei denen Stickstoff als Hilfsgas eingesetzt wurde.

Der Vergleich der Ergebnisse der Elementarbestimmung an der Oberfläche und im Innern zeigt für das Silizium, dass im Innern weniger Silizium enthalten ist als in der Oberfläche. Dagegen ist im Innern durchweg mehr Stickstoff enthalten. Relativ übereinstimmende Werte werden für Kohlenstoff gefunden. Daraus kann geschlossen werden, dass der an der Oberfläche nachgewiesene sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff auch im Innern der Schicht vorliegt. Auch ist im Innern eine geringere Sauerstoffverunreinigung zu verzeichnen.

5.2.2. SiC_xN_y -Serie aus Hexamethyldisilazan (Si2)

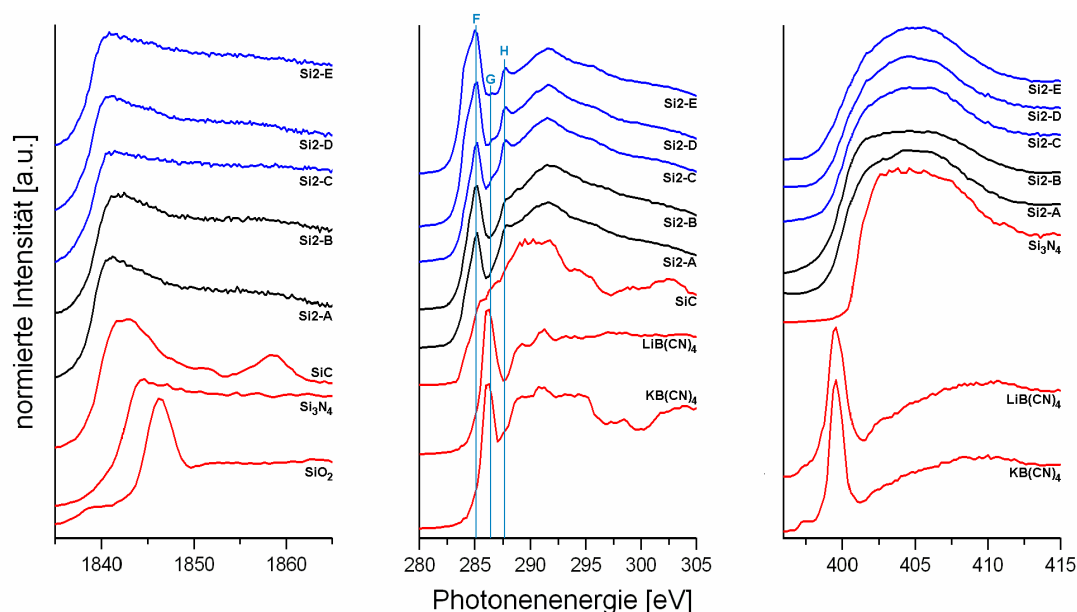


Abb. 62: Si-K-, C-K- und N-K-Spektren der SiC_xN_y -Probenreihe Si2 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). Schwarz: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600°C (Si2-A) und 700°C (Si2-B). Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400°C (Si2-C), 600°C (Si2-D) und 800°C (Si2-E).

Die Proben der Serie Si2 wurden die Proben der Serie Si1 mittels der Ausgangssubstanz HMDS hergestellt. Des Weiteren existieren auch in dieser Serie zwei Probengruppen (siehe Abb. 62 und 63): Die Proben Si2-A und Si2-B wurden mit einem Hilfsgasgemisch aus Helium und Ammoniak synthetisiert, die Proben Si2-C bis Si2-E nur mit Helium als Hilfsgas. Allerdings werden auch für diese beiden Probengruppen ähnliche Ergebnisse wie für die Proben der Serie Si1 erhalten.

Somit lassen sich im Wesentlichen die Beobachtungen aus der Serie Si1 bei den Proben dieser Serie wiederholen. Die Proben lassen von der Kurvenform im Si-K-Spektrum Ähnlichkeiten zum Referenzmaterial Si_3N_4 erkennen. Da der Kantensprung um einige eV zu niedrigeren Energien verschoben ist, ist von Si-N-Bindungen auszugehen, die nicht dem Si_3N_4 entsprechen. Vergleicht man weiterhin die Kantenform von Si_3N_4 und den Proben, stellt man fest, dass diese bei den Proben wesentlich stärker ausgeprägt als beim Si_3N_4 . bzw. überhöht ist. Somit muss vermutet werden, dass außer dem Stickstoff noch andere Elemente Bindungen mit dem Silizium eingegangen sind. Durch den Vergleich mit weiteren Referenzmaterialien (SiO_2 , SiC) sind hier Si-O- und/oder Si-C-Bindungen zu vermuten. Die Si2p-Messungen liefern dagegen Hinweise auf Si-C-Bindungen als Hauptbestandteil mit Anteilen an Si-N-Bindungen. Eine Erhöhung der Synthesetemperatur scheint des Weiteren dazu zu führen, dass eher Si-N- als Si-C-Bindungen ausgebildet werden. Signale von Si-O-

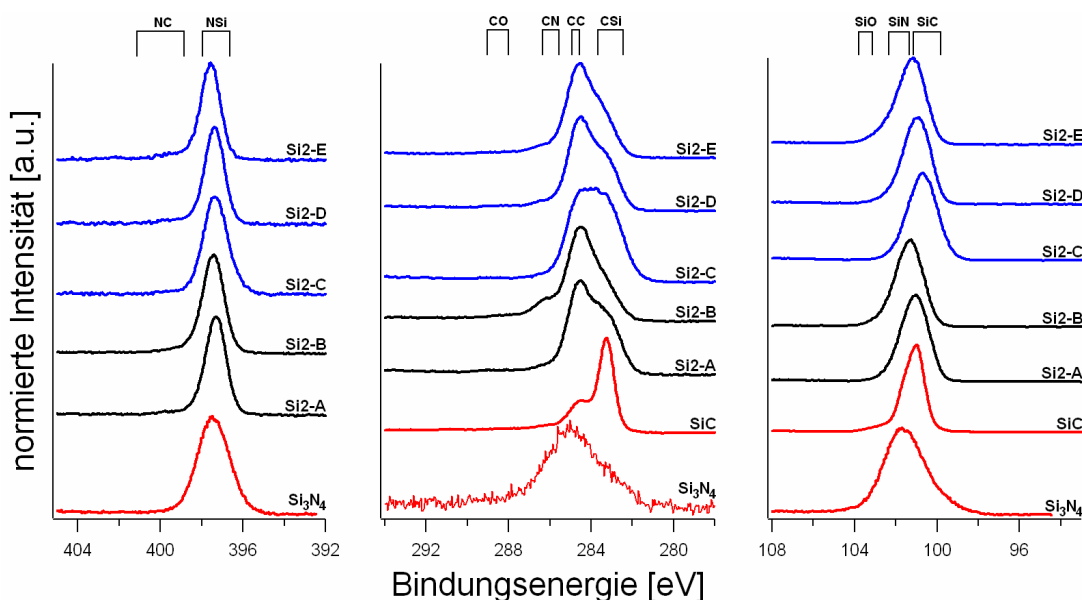


Abb. 63: N1s-, C1s- und Si2p-Spektren der SiC_xN_y -Probenserie Si2 (Ausgangssubstanz HMDS) sowie der Referenzmaterialien (rot). Schwarz: Proben mit Hilfsgasen Helium/Ammoniak bei 600 °C (Si2-A) und 700 °C (Si2-B). Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 400 °C (Si2-C), 600 °C (Si2-D) und 800 °C (Si2-E).

Bindungen können in den Si2p-Messungen nicht beobachtet werden. Dies führt zur Vermutung, dass in den Si-K-Spektren zusätzlich zu den Signalen der Si-N-Bindungen eher Signale für Si-C- anstelle von Si-O-Bindungen vorhanden sind. Des Weiteren ist die Überhöhung der Kante in den Probenspektren auch in den Spektrum des SiC zu sehen, was als weiterer Hinweis für das Vorhandensein von Si-C-Bindungen angesehen werden kann. Bei der Probe Si2-C ist diese Überhöhung nicht so stark ausgeprägt. Hierbei scheint ein Temperatureinfluss eine Rolle zu spielen, da diese Probe in dieser Serie bei der niedrigsten Synthesetemperatur hergestellt wurde.

Dass die Erhöhung der Synthesetemperatur zu einer Verarmung an C-Si-Bindungen führt ist auch aus den C1s-Spektren ersichtlich, da sich mit ansteigender Synthesetemperatur mehr sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff als C-Si-Bindungen ausbildet. Dies bestätigt sich auch in den C-K-Spektren, da die Intensität des π^* -Signals (sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff) im Vergleich zum σ^* -Signal ansteigt. Weiterhin zeigen die C-K-Spektren der Proben keine nennenswerten Ähnlichkeiten zu den Referenzen, außer dass die Kurvenform der Proben Ähnlichkeiten zu der des SiC aufweist. Jedoch sind in den C-K-Spektren Verunreinigungen aliphatische Kohlenstoffs erkennbar, vor allem bei den Proben, bei denen nur Helium als Hilfsgas zum Einsatz kam (Si2-C bis Si2-E). Die C1s-Spektren der Proben Si2-B, Si2-D und Si2-E lassen des Weiteren vermuten, dass bei höheren Synthesetemperaturen noch C-N-Bindungen ausgebildet werden.

Die N1s- und N-K-Spektren zeigen deutlich N-Si-Bindungen an. Des Weiteren sind N-C-Bindungen für die Probe Si2-B im N1s-Spektrum bzw. für beide Proben in den N-K-Spektren wahrscheinlich. Außerdem zeigen die beiden Elementaranalysen, dass die Proben, die nur mittels des Hilfsgases Helium synthetisiert wurden, insgesamt weniger Stickstoff enthalten, als die Proben, die mit dem Hilfsgasgemisch Helium und Ammoniak hergestellt wurden.

Beide Elementarbestimmungen zeigen für das Silizium unterschiedliche Mengenverhältnisse an. Im Innern wird durch die ESMA ein niedrigerer Anteil ermittelt als an der Oberfläche (XPS). Weiterhin unterscheiden sich die Werte von Stickstoff, dessen Anteil im Innern höher ist als an der Oberfläche. Dagegen zeigen beide Methoden eine weitestgehende Übereinstimmung bezüglich der Anteile an Kohlenstoff. Weiterhin sind die Proben im Innern weniger stark mit Sauerstoff verunreinigt im Vergleich zur Oberfläche.

5.2.3. SiC_xN_y-Serie aus Hexamethylcyclotrisilazan (Si3)

Auch die Proben der Serie Si3 (Abb. 64 und 65) lassen sich weitestgehend mit den bisher getätigten Aussagen beschreiben, auch wenn mit Hexamethylcyclotrisilazan (HMCTS) eine andere Ausgangssubstanz als in den beiden anderen Serien (Si1 und Si2) verwendet wurde. Die Proben zeigen in den Si-K-Spektren vom Kurvenverlauf her Ähnlichkeiten zum Si₃N₄. Die Proben Si3-A und Si3-B zeigen des Weiteren im Vergleich zu den Proben Si3-C und Si3-D eine überhöhte Kante. Hier scheint auch wieder ein Temperatureffekt verantwortlich zu sein, da die Proben Si3-A und Si3-B bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wurden, als die anderen beiden. Aber auch im Fall aller vier Proben können Si-C- und/oder Si-O-Bindungen vermutet werden. Die Si2p-Spektren zeigen bei allen Proben das Vorhandensein von Si-C-Bindungen, da die Signallage in den Spektren eher mit dem SiC übereinstimmt als mit dem Si₃N₄. Durch die etwas höhere Halbwertsbreite sind jedoch auch hier schwach ausgeprägt Si-N-Signale zu vermuten. Zusätzlich scheint die ansteigende Synthesetemperatur Si-C-Bindungen weiter zu begünstigen. Si-O-Bindungen können in den Si2p-Spektren nicht beobachtet werden.

In den C1s-Spektren zeigen vor allem die Proben Si3-A und Si3-B eine Tendenz zu den C-Si-Bindungen mit nur wenigen Anteilen an sp²-hybridisiertem Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffverbindungen. Die korrespondierenden C-K-Spektren zeigen allerdings das Vorhandensein von sp²-hybridisiertem Kohlenstoff. Die Proben Si3-C und Si3-D zeigen dabei deutlich mehr sp²-hybridisierten Kohlenstoff in

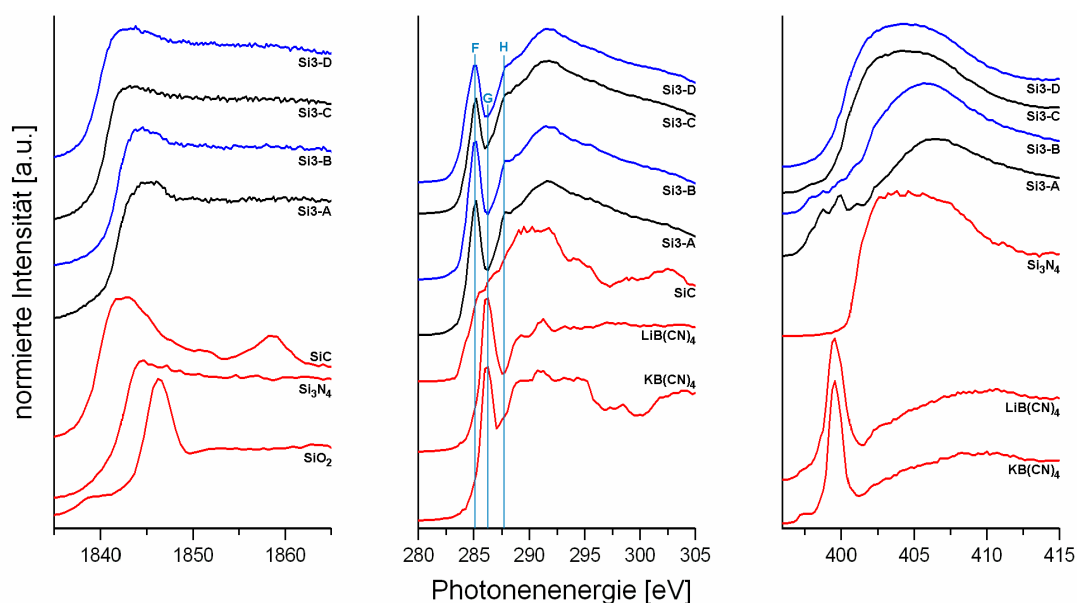


Abb. 64: Si-K-, C-K- und N-K-Spektren der SiC_xN_y-Probenserie Si3 (Ausgangssubstanz HMCTS) sowie der Referenzmaterialien (rot). Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C). Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

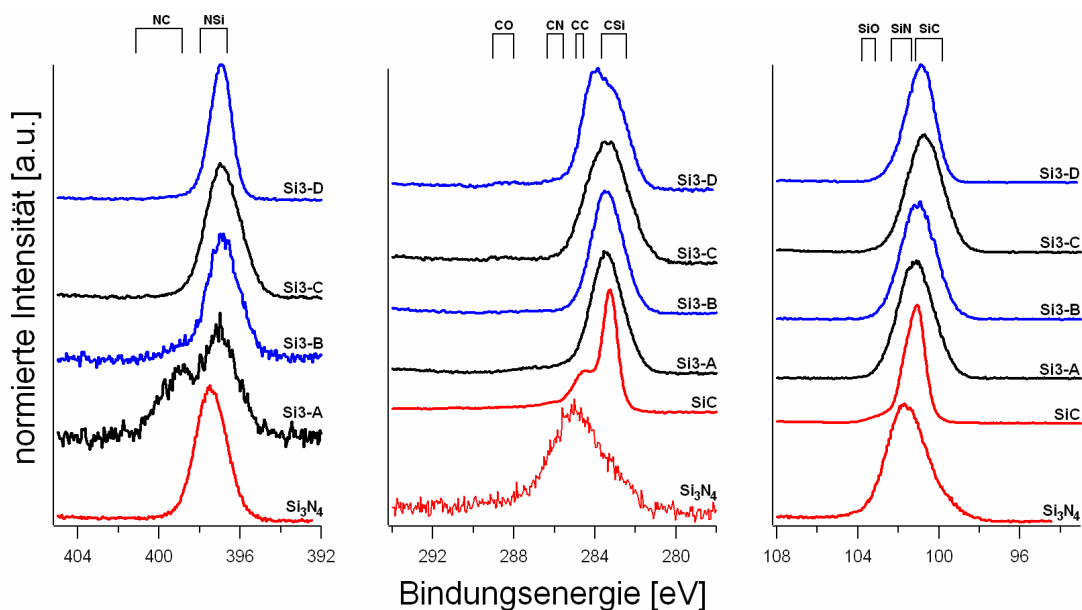


Abb. 65: N1s-, C1s- und Si2p-Spektren der SiC_xN_y-Probenserie Si3 (Ausgangssubstanz HMCTS) sowie der Referenzmaterialien (rot). Schwarz: Proben mit Hilfsgas Stickstoff bei 100 °C (Si3-A) und 500 °C (Si3-C). Blau: Proben mit Hilfsgas Helium bei 100 °C (Si3-B) und 800 °C (Si3-D).

den C1s-Spektren. Bei Probe Si3-D übersteigt das Signal für den sp²-hybridisierten Kohlenstoff sogar das C-Si-Signal. Allerdings liegt das Signal für den sp²-hybridisierten Kohlenstoff in den C1s-Spektren etwa ein halbes eV zu niedrigeren Energien verschoben und die C-K-Spektren zeigen relativ wenig sp²-hybridisierten Kohlenstoff an. Daraus ist zu schließen, dass eher ein leicht verschobenes C-Si-Signal vorliegt, das Anteile an sp²-hybridisiertem Kohlenstoff aufweist. In den C-K-Spektren ist für alle Proben eine Ähnlichkeit zum σ*-Bereich des SiC festzustellen. C≡N-Bindungen scheinen hier ebenfalls möglich, können aber nicht durch die C1s-Spektren bestätigt werden.

Die N≡C-Bindungen sind eher in den N-K-Spektren zu beobachten, vor allem bei den Proben Si3-A und Si3-B. Allerdings sind diese nur von niedriger Intensität. Ansonsten ist den Proben wieder eine Ähnlichkeit zum Si₃N₄ zu erkennen, vor allem bei den Proben Si3-C und Si3-D. Das gleiche Bild zeigt sich auch in den N1s-Spektren. Hier sind ebenfalls nur schwach ausgeprägte N-Si-Signale bei den Proben Si3-A und Si3-B zu erkennen, was sich auch in dem Ergebnis der Elementarbestimmung mittels XPS widerspiegelt, da insgesamt nur wenig Stickstoff an der Oberfläche der beiden Proben umgesetzt wurde. Allerdings bestätigen die N1s-Spektren das Vorhandensein von N-C-Bindungen. Bei den Proben Si3-C und Si3-D sind die N-Si-Bindungen von höherer Intensität, wodurch sich sagen lässt, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einem erhöhten Umsatz an Stickstoff führt.

Deutlich unterschiedliche Ergebnisse liefern die beiden Elementaranalysen. Während die Messungen bezüglich Kohlenstoff im Rahmen der Messunsicherheiten

weitestgehend übereinstimmen, weichen die Werte für Stickstoff und Silizium deutlich voneinander ab. So scheint im Innern weniger Silizium vorhanden zu sein als an der Oberfläche. Das Gegenteil findet sich beim Stickstoff wieder: Bei allen Proben ist im Innern mehr Stickstoff enthalten, als an der Oberfläche. Auch ist die Sauerstoffverunreinigung sowohl im Innern als auch an der Oberfläche relativ hoch, auch wenn die Werte für das Innere niedriger als an der Oberfläche sind.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung der Bindungen in dünnen Schichten aus Bor- und Siliziumcarbonitrid. Zu diesem Zweck wurden je drei Serien von Bor- und Siliziumcarbonitridproben mit verschiedenen CVD-Methoden hergestellt, die sich durch ihre unterschiedlichen Herstellungsbedingungen und den bei der Synthese zugefügten Ausgangsmaterialien und Hilfsgasen unterschieden. Diese Proben wurden mittels TXRF-NEXAFS und XPS auf ihre Bindungsstruktur untersucht.

In der Probenserie, die mit der Ausgangssubstanz Triethylaminoboran (TEAB) hergestellt wurde, bilden sich ohne Ammoniak als Hilfsgas bevorzugt B-C-Bindungen aus, die jedoch nicht dem B_4C entsprechen. Mit Zugabe von Ammoniak vollzieht sich ein Übergang zu B-N-Bindungen, ähnlich dem h-BN. Zusätzlich entsteht ein neues B-C-Signal. Somit liegen B-C- und B-N-Bindungen nebeneinander vor. Da auch C-N-Bindungen in den N1s- und C1s-Spektren nachgewiesen werden konnten, ist von der Bildung eines ternären Carbonitrids BC_xN_y auszugehen. Auffallend ist, dass alle Proben sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff aufweisen. Für das BC_xN_y kann vermutet werden, dass ein hexagonales Gitter vorliegt (durch den Vergleich mit h-BN), in dem B-N-Bindungen z.T. durch B-C-Bindungen ersetzt sind. Damit kann man davon ausgehen, dass in der hexagonalen BN_3 -Struktur Stickstoffatome durch Kohlenstoffatome ersetzt sind.

Für die Proben der Serie, die mit Hilfe der Ausgangssubstanz Trimethylaminoboran (TMAB) hergestellt wurde, lässt sich ein ähnliches Ergebnis wie für die TEAB-Proben feststellen. Für die Proben ohne Zusatz von Ammoniak im Reaktionsgemisch konnte gezeigt werden, dass sich Verbindungen ausbilden, die hauptsächlich Bor und Kohlenstoff im Mengenverhältnis 1:1 enthalten. Der Anteil von Stickstoff und Sauerstoff ist in allen Fällen relativ niedrig. Wird während der Synthese Ammoniak unter relativ niedrigen Partialdrücken (0,5-1,3 Pa) hinzugefügt, verschiebt sich die Produktzusammensetzung von den B-C-Bindungen zu B-N-Bindungen und einer neuen B-C-Bindung, womit B-N- und B-C-Bindungen nebeneinander vorliegen. Zusätzlich konnten bei diesen Proben ebenfalls C-N-Bindungen nachgewiesen werden. Weiterhin zeigen die B-K-, C-K- und N-K-Spektren, dass die Produktverbindung eine hexagonale Struktur aufweist. Die entsprechenden Signale im B-K-Spektrum können dadurch erklärt werden, dass die Stickstoffatome in der h-BN-Struktur durch Kohlenstoffatome ersetzt wurden. Bei noch höheren Ammoniakpartialdrücken (1,7 und 2,1 Pa) verschiebt sich die Produktzusammensetzung zu einer Verbindung, die weiter mit Stickstoff angereichert ist. Weiterhin kann beobachtet werden, dass die von Kohlenstoff

besetzten Positionen vom Stickstoff besetzt wurden und dass das Signal, das B-O-Bindungen zugewiesen werden kann, nahezu komplett verschwunden ist. Die resultierende Struktur mit BN_3 -Bindungen und B-C-Bindungen indiziert ebenfalls eine hexagonale BC_xN_y -Verbindung.

Nachgewiesene Bindungen	B-N-Bindungen: hexagonale BN_3 -, BN_2 - und BN-Bindungen	
	B-C-Bindungen	
	C-N-Bindungen (sp^2 - und sp^3 -Konfiguration)	
	$\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungen nicht eindeutig identifizierbar	
	sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff	
Mittlere Zusammensetzung - ohne NH_3 - mit NH_3	<u>TEAB / TMAB</u> $\text{B}_{3,7}\text{C}_{4,2}\text{N}_{2,1}$ $\text{B}_{3,7}\text{C}_{1,7}\text{N}_{4,6}$	<u>TMB</u> $\text{B}_{3,7}\text{C}_2\text{N}_{4,3}$ $\text{B}_{3,7}\text{C}_{1,3}\text{N}_5$
Charakter - ohne NH_3 - mit NH_3	<u>TEAB / TMAB</u> vorwiegend carbidisch vorwiegend nitridisch	<u>TMB</u> vorwiegend nitridisch vorwiegend nitridisch
Steuerung der Zusammensetzung	1. Ausgangssubstanz (TEAB/TMAB, TMB) 2. Reaktions- / Inertgas (NH_3 , N_2 , He, H_2)	

Tab. 21: Zusammenfassung der Ergebnisse der BC_xN_y -Proben

Für die Proben mit der Ausgangssubstanz Trimethylborazin (TMB) lässt sich feststellen, dass hauptsächlich B-N-Bindungen ähnlich zum h-BN vorherrschen. B-C-Bindungen lassen sich nur in geringem Umfang nachweisen, so dass im Falle der entsprechenden Proben von einem BC_xN_y ausgegangen werden kann, ansonsten eher von einer h-BN-Struktur. C-N-Bindungen können nur in den Photoelektronenspektren direkt nachgewiesen werden, in Absorptionsspektren sind die Signale nicht eindeutig den C-N-Bindungen zuzuordnen. Des Weiteren werden bei allen Proben sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffbindungen nachgewiesen.

Aus dem Vergleich der Elementarbestimmungen lässt sich prinzipiell bei allen Proben feststellen, dass sich die elementare Zusammensetzung in der Tiefe von der an der Oberfläche unterscheidet. Die Differenzen lassen sich zum Teil erklären: An der Oberfläche ist auf allen Proben ein Anteil an Sauerstoff zu finden. Gründe hierfür können die Oxidation der Oberfläche an der natürlichen Atmosphäre oder eine Adsorption von Sauerstoff und/oder Wasser (und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen) an der Oberfläche sein. Diese Verbindungen konnten durch das Vakuum in der XPS-Anlage nicht entfernt werden. Eine Reinigung durch Argonionensputtern konnte nicht angewendet werden, da die Reinigung die zu

untersuchenden chemischen Bindungen verändert hätte. Des Weiteren befindet sich auf der Oberfläche auch ein Anteil an Kohlenstoff, was ebenfalls durch Adsorption von kohlenstoffhaltigen Verbindungen (z.B. C-H-Bindungen) erklärt werden kann.

Die mit Hilfe der ESMA erhaltenen Elementgehalte für alle drei Probenserien wurden in einem ternären Diagramm (Abb. 34, S. 53) dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass sich die Ergebnisse für die aus TEAB und TMAB hergestellten Proben bei bestimmten Zusammensetzungen häufen. Für die Proben ohne Ammoniakzusatz ergibt sich eine mittlere Zusammensetzung der Formel $B_{3,7}C_{4,2}N_{2,1}$, während für die mit Ammoniak hergestellten Proben eine Formel $B_{3,7}C_{1,7}N_{4,6}$ angegeben werden kann. Bei der Anwendung von Ammoniak werden offensichtlich B-C-Bindungen durch B-N-Bindungen ersetzt. Bei den Proben, die mittels Ausgangssubstanz TMB hergestellt wurden, ergibt sich ohne Ammoniakzusatz bei der Synthese eine mittlere Zusammensetzung der Formel $B_{3,7}C_2N_{4,3}$ bzw. mit Ammoniakzusatz der Formel $B_{3,7}C_{1,3}N_5$. Im Gegensatz zu den Ausgangssubstanzen TEAB und TMAB bleiben beim TMB die B-N-Bindungen im größeren Maße vorhanden. Die Streuung der Werte in Abb. 34 lässt sich dadurch erklären, dass die Messunsicherheit bei der ESMA für diese leichten Elemente bei 10-20% liegt. Die Tatsache, dass bei den verschiedenen Versuchsbedingungen jeweils Gruppierungen auftreten, spricht deutlich für die Bildung von je einer konkreten ternären Carbonitridverbindung.

Bei den SiC_xN_y -Systemen ist festzustellen, dass alle untersuchten Proben Si-N- und Si-C-Bindungen enthalten, die keiner Bindung, wie sie in den Referenzmaterialien Si_3N_4 oder SiC vorkommen, entsprechen. Das Problem bei der Analyse besteht darin, die Si-N- von den Si-C-Bindungen zu unterscheiden. Im Falle der XPS stellt dies ein nicht ganz so großes Problem dar, da sich die energetischen Lagen der Signale von Si_3N_4 und SiC soweit unterscheiden, dass die Bindungen in den Proben durch den Spektrenvergleich zuzuordnen sind. Schwieriger gestaltete sich die Auswertung der TXRF-NEXAFS-Spektren: In den Si-K-Spektren konnten zunächst Si-N-Bindungen vermutet werden, da die Kurvenform am ehesten noch mit derjenigen für Si_3N_4 in Einklang zu bringen waren. Auffallend war allerdings, dass die Kurvenlage meist um einige eV zu niedrigeren Energien verschoben war. Demnach musste noch eine andere Bindung vorhanden sein: Die Si-C-Bindung.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Kantenlage im Wesentlichen von der verwendeten Ausgangssubstanz abhängig ist. Es wurden verschiedene Hilfsgase während der Herstellung eingesetzt. Ein systematischer Einfluss dieser verschiedenen Gase auf die Spektren konnte nicht gefunden werden. Speziell beim Einsatz von stickstoffhaltigen Hilfsgasen war davon auszugehen, dass sich die Kantenlage in

Richtung der Si-N-Bindungen verschiebt, was jedoch in den Spektren nicht bestätigt werden konnte. Einzig auf die quantitative Zusammensetzung zeigte das Hilfsgas Ammoniak einen Einfluss. Weiterhin wurde ein Einfluss der Synthesetemperatur deutlich, denn je höher die Synthesetemperatur war, umso mehr sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff (Graphit) wurde gebildet.

Nachgewiesene Bindungen	Si-C-Bindungen
	Si-N-Bindungen
	vereinzelte C-N-Bindungen identifiziert
	$C\equiv N$ -Bindungen nicht eindeutig identifizierbar
	sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff
Mittlere Zusammensetzung	$Si_2C_{2-6}N_{6-2}$ (C und N substituieren sich gegenseitig)
Steuerung der Zusammensetzung	1. Temperatur: Ansteigende Temperatur → → ansteigender Anteil sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff 2. Reaktions- / Inertgas (NH_3 , N_2 , He)

Tab. 22: Zusammenfassung der Ergebnisse der SiC_xN_y -Proben

In den Proben der ersten Serie, die mit der Ausgangssubstanz Hexamethyldisilazan (HMDS) hergestellt wurden, sind somit Si-N- und Si-C-Bindungen sowie sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff vorhanden. C-N-Bindungen konnten bei den Proben in dieser Serie nicht nachgewiesen werden.

Für die Proben der zweiten HMDS-Serie, die bei einer geringeren Plasmaleistung synthetisiert wurden, wurde ein ähnliches Ergebnis wie bei der ersten Serie mit dieser Ausgangssubstanz erlangt: Es sind in den Proben Si-N- und Si-C-Bindungen vorhanden, sowie sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff. Zusätzlich scheinen sich vereinzelt C-N-Bindungen ausgebildet zu haben (bei höheren Synthesetemperaturen). Diese sind allerdings nur in den C1s-Spektren ersichtlich und können weder durch die N1s-, noch durch die C-K- und N-K-Spektren bestätigt werden.

Prinzipiell liegen auch in den Proben, die mittels Ausgangssubstanz Hexamethylcyclotrisilazan (HMCTS) hergestellt wurden, Si-N- und Si-C-Bindungen sowie sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff vor. Bei niedrigen Synthesetemperaturen werden Si-C-Bindungen und geringe Mengen an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff gebildet. Des Weiteren wird bei niedrigen Temperaturen wenig Stickstoff umgesetzt, so dass sich wenige Si-N- und C-N-Bindungen ausbilden. Mit zunehmender Synthesetemperatur scheint mehr Stickstoff eingebaut zu werden, demnach also mehr Si-N-Bindungen gebildet zu werden. Weiterhin scheinen sich mit höher werdender Synthesetemperatur

vorrangig Si-C-Bindungen und etwas mehr sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff zu bilden, dagegen verschwinden die C-N-Bindungen. Somit liegen bei hohen Temperaturen wahrscheinlich Si-C-Bindungen in Gegenwart von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff und wenigen Si-N-Bindungen vor.

Die mit Hilfe der ESMA erhaltenen Elementgehalte für die beiden HMDS-Probenserien konnten in einem Dreiecksdiagramm (Abb. 53, S. 80) dargestellt werden. Daraus ist ersichtlich, dass der Gehalt an Silizium bei etwa 20 % konstant ist, während die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff variieren. Dabei ist zu beobachten, dass die Summe von Kohlenstoff und Stickstoff konstant ist, was zu einer Formel führt, die als $Si_2C_{2-6}N_{6-2}$ angegeben werden kann. Es handelt sich demnach um eine im Siliziumanteil stabile Verbindung, in der das Verhältnis von Kohlenstoff und Stickstoff durch Austausch leicht variiert werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] M.J. Zhou, S.F. Wong, C.W. Ong, Quan Li: „Microstructure and mechanical properties of B₄C films deposited by ion beam sputtering”, *Thin Solid Films* 516 (2007) 336-339
- [2] M.M. Balakrishnarajan, P.D. Pancharatna, R. Hoffmann: „Structure and bonding in boron carbide: The invincibility of imperfections”, *New Journal of Chemistry* 31 (2007) 473-485
- [3] S. Dalui, A.K. Pal: „Microstructural and optical properties of BN films deposited by inductively coupled plasma CVD”, *Vacuum* 82 (2008) 1296-1301
- [4] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, R.J. Needs: „High-pressure phases of group-IV, III–V, and II–VI compounds”, *Reviews of Modern Physics* 75 (2003) 863-912
- [5] D.J. Kester, R. Messier: “Phase control of cubic boron nitride thin films”, *Journal of Applied Physics* 72 (1992) 504-513
- [6] X. Wang, B. Wang, J. Zhao, G. Wang: „Structural transitions and electronic properties of the ultrathin SiC nanotubes under uniaxial compression”, *Chemical Physics Letters* 461(2008) 280-284
- [7] P. Käckell, B. Wenzien, F. Bechstedt: „Influence of atomic relaxations on the structural properties of SiC polytypes from ab initio calculations”, *Physical Review B* 50 (1994) 17037-17046
- [8] L.S. Chang, P.L. Gendler, J.-H. Jou: „Thermal, mechanical and chemical effects in the degradation of the plasma-deposited α -SiC:H passivation layer in a multilayer thin-film device”, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 1882-1890
- [9] X. Jiang, C.-P. Klages: „The deposition and characterization of β -SiC and diamond/ β -SiC composite films”, *Diamond and Related Materials* 2 (1993) 523-527
- [10] W. Poch, A. Dietzel: „Die Bildung von Siliziumkarbid aus Siliziumdioxid und Kohlenstoff“, *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 39 (1962) 413-426
- [11] I-W. Chen, A. Rosenflanz: „A tough SiAlON ceramic based on α -Si₃N₄ with a whisker-like microstructure”, *Nature* 389 (1997) 701-704
- [12] C. Cao, H. Du, Y. Xu, H. Zhu, T. Zhang, R. Yang: „Superelastic and Spring Properties of Si₃N₄ Microcoils”, *Advanced Materials* 20 (2008) 1738-1743
- [13] H. Miyazaki, Y.-I. Yoshizawa, K. Hirao: „Effect of crystallization of intergranular glassy phases on the dielectric properties of silicon nitride ceramics”, *Materials Science and Engineering B* 148 (2008) 257-260

-
- [14] A.Y. Liu, M.L. Cohen: „Prediction of New Low Compressibility Solids”, *Science* 245 (1989) 841-842
- [15] L.C. Ming, P. Zinin, Y. Meng, X.R. Liu, S.M. Hong: „A cubic phase of C_3N_4 synthesized in the diamond-anvil cell”, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 033520
- [16] M.J. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas: „Isothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride”, *Chemistry - A European Journal* 14 (2008) 8177-8182
- [17] J. Haug, P. Lamparter, M. Weinmann, F. Aldinger : „Diffraction Study on the Atomic Structure and Phase Separation of Amorphous Ceramics in the Si-(B)-C-N System. 1. Si-C-N Ceramics”, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 72-82
- [18] H.J. Blume, W. Klein, R. Mayer, F.P. Schmidt: „HUD – a scalable technique for every class of vehicles“, in: VDI Berichte (1789) – Electronic Systems for Vehicles, Seite 1141-1153, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2003
- [19] Kernforderungen der Bundesregierung an das 7. EU-Forschungsrahmenprogramm „Den europäischen Forschungsraum voranbringen“, BMBF, Referat 113, 8.11.2004
- [20] G.D. Hutcheson: „Die ersten Nanochips“, *Spektrum der Wissenschaft* 06/2004, Seiten 70-75
- [21] S. Oswald, R. Reiche, M. Zier, S. Baunack, K. Wetzig: „Tiefenprofil- und Grenzflächenanalytik im nm-Bereich“, Beitragskurzfassungen „13. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik“, Dresden/September 2004, Seite 7
- [22] R. Gago, I. Jiménez, J.M. Albella, L.J. Terminello: „Identification of ternary boron-carbon-nitrogen hexagonal phases by x-ray absorption spectroscopy”, *Applied Physics Letters* 78 (2001) 3430-3432
- [23] Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki, S. Itoh: „Proposed synthesis path for heterodiamond BC_2N ”, *Physical Review B* 55 (1997) R10161-R10164
- [24] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen: „Atomic arrangement and electronic structure of BC_2N ”, *Physical Review B* 39 (1989) 1760-1765
- [25] M.P. Johansson, L. Hultman, S. Daaud, K. Bewilogua, H. Lüthje, A. Schütze, S. Kouptsidis, G.S.A.M. Theunissen: „Microstructure of BN:C films deposited on Si substrates by reactive sputtering from a B_4C target”, *Thin Solid Films* 287 (1996) 193-201

-
- [26] P. Redlich, J. Loeffler, P.M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Rühle: „B---C---N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes”, *Chemical Physics Letters* 260 (1996) 465-470
- [27] M.O. Watanabe, S. Itoh, K. Mizushima, T. Sasaki: „Electrical properties of BC₂N thin films prepared by chemical vapor deposition”, *Journal of Applied Physics* 78 (1995) 2880-2882
- [28] R.B. Kaner, J. Kouvetakis, C.E. Warble, M.L. Sattler, N. Bartlett: „Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure”, *Materials Research Bulletin* 22 (1987) 399-404
- [29] D. Hegemann, R. Riedel, W. Dreßler, C. Oehr, B. Schindler, H. Brunner: „Boron Carbonitride Thin Films by PACVD of Single-Source Precursors”, *Chemical Vapor Deposition* 3 (1997) 257-262
- [30] D. Hegemann, R. Riedel, C. Oehr: „Influence of single-source precursors on PACVD-derived boron carbonitride thin films“, *Thin Solid Films* 339 (1999) 154-159
- [31] Z.-W. Deng, R. Souda: „XPS studies on silicon carbonitride films prepared by sequential implantation of nitrogen and carbon into silicon”, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1676-1682
- [32] R. Franke, S. Bender, A.A. Pavlychev, P. Kroll, R. Riedel, A. Greiner: „Si and N K-XANES spectroscopic study of novel Si-C-N ceramics”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 96 (1998) 253-257
- [33] Y.K. Chang, H.H. Hsieh, W.F. Pong, M.-H. Tsai, K.H. Lee, T.E. Dann, F.Z. Chien, P. K. Tseng, K.L. Tsang, W.K. Su, L.C. Chen, S.L. Wei, K.H. Chen, D.M. Bhusari, Y.F. Chen: „Electronic and atomic structures of the Si-C-N thin film by x-ray-absorption spectroscopy and theoretical calculations”, *Physical Review B* 58 (1998) 9018-9024
- [34] N.I. Fainer, M.L. Kosinova, Yu.M. Rumyantsev, F.A. Kuznetsov: „Physical and chemical properties of silicon carbonitride nanocrystalline films”, *Journal of Structural Chemistry* 45 (2004) S65-S70
- [35] A.M. Hermann, Y.-T. Wang, P.A. Ramakrishnan, D. Balzar, L. An, C. Haluschka, R. Riedel: „Structure and Electronic Transport Properties of Si-(B)-C-N Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 2260-2264
- [36] Y. Iwamoto, W. Völger, E. Kroke, R. Riedel, T. Saitou, K. Matsunaga: „Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Organometallic Precursors”, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 2170-2178

-
- [37] J. Haug, P. Lamparter, M. Weinmann, F. Aldinger : „Diffraction Study on the Atomic Structure and Phase Separation of Amorphous Ceramics in the Si–(B)–C–N System. 2. Si–B–C–N Ceramics”, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 83-92
- [38] P. Hoffmann, O. Baake, B. Beckhoff, W. Ensinger, N. Fainer, A. Klein, M. Kosinova, B. Pollakowski, V. Trunova, G. Ulm, J. Weser: „Chemical bonding in carbonitride nanolayers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 575 (2007) 78-84
- [39] M.L. Kosinova, Yu.M. Rumyantsev, N.I. Fainer, E.A. Maximovski, F.A. Kuznetsov: „The structure study of boron carbonitride films obtained by use of trimethylamine borane complex”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 470 (2001) 253-257
- [40] M.L. Kosinova, N.I. Fainer, Y.M. Rumyantsev, E.A. Maximovski, F.A. Kuznetsov, M. Teraichi, K. Shibata, F. Satoh: „Growth of homogeneous and gradient BC_xN_y films by PECVD using trimethylamine borane complex”, *Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD 14* (2003) 708-715
- [41] D. Probst, H. Hoche, Y. Zhou, R. Hauser, T. Stelzner, H. Scheerer, E. Broszeit, C. Berger, R. Riedel, H. Stafast, E. Koke: „Development of PE-CVD Si/C/N:H films for tribological and corrosive complex-load conditions”, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 355-359
- [42] T. Stelzner, M. Arold, F. Falk, H. Stafast, D. Probst, H. Hoche: „Single source precursors for plasma-enhanced CVD of SiCN films, investigated by mass spectrometry”, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 372-376
- [43] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger: „Synthese der ersten kristallinen Feststoffe im ternären Si-C-N-System“, *Angewandte Chemie* 109 (1997) 657-660
- [44] C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, R. Riedel: „Solid-state NMR investigations of the polymer route to SiBCN ceramics”, *Canadian Journal of Chemistry* 81 (2003) 1359-1369
- [45] Y. Zhou, D. Probst, A. Thissen, E. Kroke, R. Riedel, R. Hauser, H. Hoche, E. Broszeit, P. Kroll, H. Stafast: „Hard silicon carbonitride films obtained by RF-plasma-enhanced chemical vapour deposition using the single-source precursor bis(trimethylsilyl)carbodiimide”, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1325-1335
- [46] S. Traßl, D. Suttor, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler: „Structural characterisation of silicon carbonitride ceramics derived from polymeric precursors”, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 215-225

-
- [47] T. Thäringen, D. Mayer, R. Hesse, P. Streubel, D. Lorenz, P. Grau, M. Lorenz, R. Szargan: „XANES and XPS characterization of hard amorphous CSi_xN_y thin films grown by RF nitrogen plasma assisted pulsed laser deposition”, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 365 (1999) 244-248
- [48] R.A. Haefer: „Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie – Teil1: Beschichtungen von Oberflächen“, Springer-Verlag, Berlin, 1987
- [49] H.O. Pierson, „Handbook of Chemical Vapor Deposition – Principles, Technology and Applications”, Noyes Publications, Norwich/NY (USA), 1999
- [50] M.L. Hitchman / K.F. Jensen (Hrsg.): „Chemical Vapor Deposition – Principles and Applications”, Academic Press, London (GB), 1993
- [51] W. Göpel, C. Ziegler: „Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie“, Teubner Verlag, Stuttgart, 1994
- [52] J. Stöhr: „NEXAFS Spectroscopy“, Springer-Verlag, Berlin, 2003
- [53] J. Als-Nielsen, D. McMorrow: „Elements of Modern X-ray Physics“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001
- [54] G. Pepponi, B. Beckhoff, T. Ehmman, G. Ulm, C. Streli, L. Fabry, S. Pahlke, P. Wobrauschek: „Analysis of organic contaminants on Si wafers with TXRF-NEXAFS”, *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003) 2245-2253
- [55] B. Beckhoff, R. Fliegau, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, G. Ulm: „Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation”, *Analytical Chemistry* 79 (2007) 7873-7882
- [56] B. Beckhoff, A. Gottwald, R. Klein, M. Krumrey, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel, G. Ulm: „A quarter-century of metrology using synchrotron radiation by PTB in Berlin”, *Physica Status Solidi (B)* 246 (2009) 1415-1434
- [57] W.B. Peatman: „Gratings, Mirrors and Slits: Beamline Design for Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources”, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (NL), 1997
- [58] F. Senf, U. Flechsig, F. Eggenstein, W. Gudat, R. Klein, H. Rabus, G. Ulm: „A plane-grating monochromator beamline for the PTB undulators at BESSY II”, *Journal of Synchrotron Radiation* 5 (1998) 780-782
- [59] M. Müller: „Untersuchung resonanter Ramanstreuung mit monochromatisierter Undulatorstrahlung in Hinblick auf die niederenergetische Fluoreszenzanalyse“, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2004
- [60] S. Hüfner, „Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications“, Springer-Verlag, Berlin, 2003

-
- [61] D. Ensling: „*Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumkobaltoxidschichten*“, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2007
- [62] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben: „*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*“, Physical Electronics, Eden Prairie/MN (USA), 1995
- [63] B. Späth: „*Rückkontaktbildung von CdTe-Solarzellen*“, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2007
- [64] J.M. Hollas: „*Modern Spectroscopy*“, John Wiley & Sons, New York/NY (USA), 2004
- [65] J. Fritsche, A. Klein, W. Jaegermann: „Thin Film Solar Cells: Materials Science at Interfaces“, *Advanced Engineering Materials* 7 (2005) 914-920
- [66] N. Fainer, persönliche Mitteilung (nadezhda@che.nsk.su)
- [67] B. Beckhoff, R. Fliegau, G. Ulm, G. Pepponi, C. Streli, P. Wobrauschek, L. Fabry, S. Pahlke: „Improvement of total reflection X-ray fluorescence analysis of low Z elements on silicon wafer surfaces at the PTB monochromator beamline for undulator radiation at the electron storage ring BESSY II“, *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 2073-2083
- [68] M. Kolbe, B. Beckhoff, M. Krumrey, G. Ulm: „Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: Comparison of completely reference-free fundamental parameter-based X-ray fluorescence analysis and X-ray reflectometry“, *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 505-510
- [69] R. Klockenkämper: „*Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis*“, John Wiley & Sons, New York/NY (USA), 1997
- [70] F. Scholze, B. Beckhoff, M. Kolbe, M. Krumrey, M. Müller, G. Ulm: „Detector Calibration and Measurement of Fundamental Parameters for X-Ray Spectrometry“, *Microchimica Acta* 155 (2006) 275-278
- [71] T. Eggert, O. Boslau, J. Kemmer, A. Pahlke, F. Wiest: „The spectral response of silicon X-ray detectors“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 568 (2006) 1-11
- [72] I. Jiménez, A. Jankowski, L.J. Terminello, J.A. Carlisle, D.G.J. Sutherland, G.L. Doll, J.V. Mantese, W.M. Tong, D.K. Shuh, F.J. Himpsel: „Near-edge x-ray absorption fine structure study of bonding modifications in BN thin films by ion implantation“, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 2816-2818
- [73] X.T. Zhou, T.K. Sham, W.J. Zhang, C.Y. Chan, I. Bello, S.T. Lee, H. Hofsäss: „X-ray absorption studies on cubic boron nitride thin films“, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 013710

-
- [74] T. Hemraj-Benny, S. Banerjee, S. Sambasivan, D.A. Fischer, W. Han, J.A. Misewich, S.S. Wong: „Investigating the structure of boron nitride nanotubes by near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 1103-1106
 - [75] I. Jiménez, D.G.J. Sutherland, T. van Buuren, J.A. Carlisle, L.J. Terminello, F.J. Himpsel: „Photoemission and x-ray-absorption study of boron carbide and its surface thermal stability”, *Physical Review B* 57 (1998) 13167-13174
 - [76] R. Gago, I. Jiménez, I. García, J.M. Albella: „Growth and characterisation of boron–carbon–nitrogen coatings obtained by ion beam assisted evaporation”, *Vacuum* 64 (2002) 199-204
 - [77] O.R. Monteiro, M.-P. Delplancke-Ogletree, C.C. Klepper: „Boron carbide coatings prepared by cathodic arc deposition”, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 3117-3120
 - [78] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H.W. Rohm, M. Köckerling: „Tetracyanoborate Salts $M[B(CN)_4]$ with M = Singly Charged Cations: Properties and Structures”, *Inorganic Chemistry* 44 (2005) 1015-1022
 - [79] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner: „Die Tetracyanoborate $M[B(CN)_4]$, $M = [Bu_4N]^+$, Ag^+ , K^+ “, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 626 (2000) 560-568
 - [80] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M.D. Williams, R.A. Andersen: „Synthesis of $LiBC_4N_4$, BC_3N_3 , and Related C–N Compounds of Boron: New Precursors to Light Element Ceramics”, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 7735-7741
 - [81] I. Jiménez, A.F. Jankowski, L.J. Terminello, D.G.J. Sutherland, J.A. Carlisle, G.L. Doll, W.M. Tong, D.K. Shuh, F.J. Himpsel: „Core-level photoabsorption study of defects and metastable bonding configurations in boron nitride”, *Physical Review B* 55 (1997) 12025-12037
 - [82] R. Torres, I. Caretti, R. Gago, Z. Martín, I. Jiménez: „Bonding structure of BCN nanopowders prepared by ball milling”, *Diamond and Related Materials* 16 (2007) 1450-1454
 - [83] R.J. Hopkins, A.V. Tivanski, B.D. Marten, M.K. Gilles: „Chemical bonding and structure of black carbon reference materials and individual carbonaceous atmospheric aerosols”, *Journal of Aerosol Science* 38 (2007) 573-591
 - [84] S.C. Ray, H.M. Tsai, C.W. Bao, J.W. Chiou, J.C. Jan, K.P. Krishna Kumar, W.F. Pong, M.-H. Tsai, S. Chattopadhyay, L.C. Chen: „Electronic and bonding structures of B-C-N thin films investigated by X-ray absorption and photoemission spectroscopy”, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 208-211

-
- [85] A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson: „Ni 3d-BN π hybridization at the h-BN/Ni(111) interface observed with core-level spectroscopies”, *Physical Review B* 70 (2004) 165404
- [86] O. Baake, P.S. Hoffmann, A. Klein, B. Pollakowski, B. Beckhoff, W. Ensinger, M. Kosinova, N. Fainer, V.S. Sulyaeva, V. Trunova: „Chemical character of BC_xN_y layers grown by CVD with trimethylamine borane”, *X-Ray Spectrometry* 38 (2009) 68-73
- [87] S.C. Ray, H.M. Tsai, J.W. Chiou, J.C. Jan, K. Kumar, W.F. Pong, F.Z. Chien, M.-H. Tsai, S. Chattopadhyay, L.C. Chen, S.C. Chien, M.T. Lee, S.T. Lin, K.H. Chen: „X-Ray absorption studies of boron–carbon–nitrogen (B_xC_yN_z) ternary alloys”, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1553-1557
- [88] M.A. Mannan, M. Nagano, T. Kida, N. Hirao, Y. Baba: „Characterization of BCN films synthesized by radiofrequency plasma enhanced chemical vapor deposition”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70(2009)20-25
- [89] T. Thamm, D. Wett, W. Bohne, E. Strub, J. Röhrich, R. Szargan, G. Marx, W.A. Goedel: „Investigations on PECVD boron carbonitride layers by means of ERDA, XPS and nano-indentation measurements”, *Microchimica Acta* 156 (2007) 53-56
- [90] S.Y. Kim, J. Park, H.C. Choi, J.P. Ahn, J.Q. Hou, H.S. Kang: „X-ray Photoelectron Spectroscopy and First Principles Calculation of BCN Nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 1705-1716
- [91] F. Zhou, K. Adachi, K. Kato: „Influence of deposition parameters on surface roughness and mechanical properties of boron carbon nitride coatings synthesized by ion beam assisted deposition”, *Thin Solid Films* 497 (2006) 210-217
- [92] C. Morant, P. Prieto, J. Bareño, J.M. Sanz, E. Elizalde: „Hard BC_xN_y thin films grown by dual ion beam sputtering”, *Thin Solid Films* 515 (2006) 207-211
- [93] Y. Yokoyama, K. Horiuchi, T. Maeshima, T. Ohta: „X-Ray Photoelectron Spectroscopy and X-Ray Absorption Near Edge Structure Study of Structural Change of Perhydropolysilazane to Silicon Nitride by Heat Treatment”, *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (1994) 3488-3494
- [94] A.M. Flank, R.C. Karnatak, C. Blancard, J.M. Esteve, P. Lagarde, J.P. Connerade: „Probing matrix isolated SiO molecular clusters by X-ray absorption spectroscopy”, *Zeitschrift für Physik D* 21 (1991) 357-366
- [95] D. Zhou, R.A. Metzler, T. Tyliczszak, J. Guo, M. Abrecht, S.N. Coppersmith, P.U.P.A. Gilbert: „Assignment of Polarization-Dependent Peaks in Carbon K-

- Edge Spectra from Biogenic and Geologic Aragonite", *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 13128-13135
- [96] F. Cheng, L.J. Gamble, D.G. Castner: „XPS, TOF-SIMS, NEXAFS, and SPR Characterization of Nitrilotriacetic Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers for Controllable Immobilization of Proteins", *Analytical Chemistry* 80 (2008) 2564-2573
- [97] K. Ijima, Y. Ohminami, S. Suzuki, K. Asakura: „Polarization-Dependent EXAFS Measurements of an α -Molybdenum Trioxide Single Crystal", *Topics in Catalysis* 18 (2002) 125-127
- [98] I.J. Lee, J.-Y. Kim, H.-J. Shin, H.-K. Kim: „Near-edge X-ray absorption fine structure and x-ray photoemission spectroscopy study of the InN epilayers on sapphire (0001) substrate", *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 5540-5544
- [99] C. Mazumdar, Z. Hu, H. von Lips, M.S. Golden, J. Fink, P.C. Canfield, G. Kaindl: „Polarization-dependent x-ray-absorption spectroscopy of RNi_2B_2C ($R=Er$ to Lu): Reduced Ni-3d occupancy in $YbNi_2B_2C$ ", *Physical Review B* 64 (2001) 020504
- [100] X. Gao, S. Chen, T. Liu, W. Chen, A.T.S. Wee, T. Nomoto, S. Yagi, K. Soda, J. Yuhara: „Disorder beneath epitaxial graphene on SiC(0001): An X-ray absorption study", *Physical Review B* 78 (2008) 201404(R)
- [101] Y. Baba, T. Sekiguchi, I. Shimoyama, K.G. Nath: „Structures of sub-monolayered silicon carbide films", *Applied Surface Science* 237 (2004) 176-180
- [102] M. Tallarida, D. Schmeisser, F. Zheng, F.J. Himpsel: „X-ray absorption and photoemission spectroscopy of 3C- and 4H-SiC", *Surface Science* 600 (2006) 3879-3883

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden folgende Publikationen:

P. Hoffmann, O. Baake, B. Beckhoff, W. Ensinger, N. Fainer, A. Klein, M. Kosinova, B. Pollakowski, V. Trunova, G. Ulm, J. Weser: „Chemical bonding in carbonitride nanolayers“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 575 (2007) 78-84

O. Baake, P.S. Hoffmann, A. Klein, B. Pollakowski, B. Beckhoff, W. Ensinger, M. Kosinova, N. Fainer, V.S. Sulyaeva, V. Trunova: „Chemical character of BC_xN_y layers grown by CVD with trimethylamine borane“, *X-Ray Spectrometry* 38 (2009) 68-73

O. Baake, N.I. Fainer, P. Hoffmann, M.L. Kosinova, Yu.M. Rumyantsev, V.A. Trunova, A. Klein, W. Ensinger, B. Pollakowski, B. Beckhoff, G. Ulm: „Chemical characterization of SiC_xN_y nanolayers by FTIR- and Raman spectroscopy, XPS and TXRF-NEXAFS“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 603 (2009) 174-177

O. Baake, P.S. Hoffmann, A. Klein, B. Pollakowski, B. Beckhoff, M.L. Kosinova, N.I. Fainer, V.S. Sulyaeva, V.A. Trunova, W. Ensinger: „Speciation of BC_xN_y films grown by PECVD with trimethylborazine precursor“, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395 (2009) 1901-1909

O. Baake, P.S. Hoffmann, M.L. Kosinova, A. Klein, B. Pollakowski, B. Beckhoff, N.I. Fainer, V.A. Trunova, W. Ensinger: „Characterization of BC_xN_y Films, LPCVD generated with triethylamine borane“, *Thin Solid Films* (eingereicht: 01.09.2009)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Olaf Baake
Geburtstag: 10.01.1978
Geburtsort: Rüsselsheim
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

1984-1988: Georg-Büchner-Schule in Rüsselsheim
1988-1994: Alexander-von-Humboldt-Schule in Rüsselsheim
1994-1997: Gustav-Heinemann-Schule in Rüsselsheim
Abschluss: Abitur

Zivildienst

1997-1998: Zivildienst im Stadtkrankenhaus Rüsselsheim

Studium

1998-2004: Studium der Materialwissenschaft an der TU Darmstadt.
Diplomarbeit im Fachgebiet Chemische Analytik des
Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der TU
Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. H.M. Ortner.
Abschluss: Diplom

Promotion

seit 2005: Promotion im Fachgebiet Chemische Analytik des
Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der TU
Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. W. Ensinger.

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, diese Doktorarbeit in seinem Fachgebiet durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Ralf Riedel danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Peter Hoffmann möchte ich für seine Betreuung und die vielen hilfreichen Diskussionen danken, die stets konstruktiv zu dieser Arbeit beigetragen habe. Auch danke ich ihm für den ständigen Kontakt zu den Synthetikern aus Nowosibirsk, Russland.

Herrn Prof. Dr. Andreas Klein danke ich zum einen für die Gelegenheit, die XPS-Messungen im Haus durchführen zu können und zum anderen für die zahlreichen Hilfestellungen und Diskussionen über die bei den Messungen erzielten Ergebnisse.

Bei den Kooperationspartnern der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin-Adlershof möchte ich mich für die Zusammenarbeit im Rahmen der gemeinsamen Forschungsaktivitäten bedanken. Besonders sind hierbei Herr Dr. Burkhard Beckhoff und Frau Dipl.-Phys. Beatrix Pollakowski hervorzuheben. Des Weiteren danke ich Herrn Dir. und Prof. Dr. Gerhard Ulm für die zur Verfügung gestellte Strahlzeit sowie Herrn Dipl.-Ing. (FH) Jan Weser, Herrn Dipl.-Ing. (FH) Rolf Fliegau und Herrn Dipl.-Phys. Falk Reinhardt für die messtechnische Unterstützung.

Den Kollegen aus Nowosibirsk, Russland, danke ich für die Er- und Bereitstellung der Probensysteme, sowie für die Analysen mittels ESMA. Im Einzelnen sind hier Frau Dr. Marina Kosinova, Frau Dr. Nadeshda Fainer und Frau Dr. Valentina Trunova zu nennen.

Für die Herstellung der beiden Referenzmaterialien LiB(CN)_4 und KB(CN)_4 möchte ich mich bei Frau Dr. Kathrin Hofmann bedanken. Des Weiteren sei ihr für die zahlreichen konstruktiven Gespräche während dieser Zeit gedankt.

Herrn Dr. Emanuel Ionescu danke ich für die Hilfe bei der Erstellung der Abbildungen der Strukturformeln der Ausgangsmaterialien.

Den Kollegen im Fachgebiet Chemische Analytik danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und zahlreichen Hilfestellungen sowohl wissenschaftlicher als auch nicht-wissenschaftlicher Art.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) möchte ich mich für die Finanzierung des Projekts „Nanoschichtspeziation“ bedanken.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen und erlaubten Hilfsmitteln angefertigt habe.

Ich habe bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 21.10.2009